

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série V. N° 50

RECHERCHES SUR LES STILLIRÉACTIONS DE L'ANTIMOINE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

PAR

Madeleine LIÉVIN

Pharmacien

Interne des Hôpitaux Psychiatriques de la Seine

JURY { MM. R. DELABY, *Président.*
R. CHARONNAT, *Maître de Conférences.*
M. M. JANOT, *Maître de Conférences.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1940

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série V. N° 50

RECHERCHES SUR LES STILLIRÉACTIONS
DE L'ANTIMOINE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

PAR

Madeleine LIÉVIN

Pharmacien

Interne des Hôpitaux Psychiatriques de la Seine

JURY { MM. R. DELABY, *Président.*
R. CHARONNAT, *Maître de Conférences.*
M. M. JANOT, *Maître de Conférences.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1940

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. DAMIENS, *Doyen*, O. ✱, I.
N... , *Assesseur*,
H. J. LIONNET, *Secrétaire*, I.

PROFESSEURS

MM. GORIS, O. ✱, I.	Pharmacie galénique.
DAMIENS, O. ✱, I.	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, I.	Zoologie.
DELABY, ✱, I.	Pharmacie chimique.
PICON, ✱, I.	Physique.
MASCRE, ✱, I.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
BACH, ✱, I.	Botanique générale.
N...	Chimie analytique.

Doyens honoraires : MM. RADAIS, O. ✱, I. — GUÉRIN, O. ✱, I.

Professeurs honoraires :

MM. BÉHAL, G. O. ✱, I, DELÉPINE, O. ✱, I et LEBEAU, O. ✱, I,
Membres de l'Institut.
PERROT, C. ✱, I, COUTIÈRE, O. ✱, I et BOUGAULT, O. ✱, I.

MAITRES DE CONFÉRENCES

FLEURY, I.	Hydrologie et Hygiène.
BEDEL, ✱, I.	Minéralogie, Législation et Déontologie pharmaceutiques.
RÉGNIER, I.	Bactériologie.
CHARONNAT, I.	Chimie et Pharmacie Chimique.
JANOT, A.	Pharmacie galénique et Biologie végétale.
VALETTE, A.	Histoire naturelle.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE, A, trav. pratiques de 1 ^{re} année.	Chimie générale et pharmaceutique.
GAUTIER, A, trav. pratiq. de 2 ^e et 3 ^e année.	Chimie analytique.
PARIS.	Micrographie.
CORRIEZ, A.	Physique.
DAVID.	Microbiologie.
GUILLOT.	Chimie biologique, Bromatologie et Pharmacie chimique.

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, A.

A MES PARENTS

A MA SŒUR

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. DELABY

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris
Chevalier de la Légion d'honneur

En témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude.



A MONSIEUR RAYMOND CHARONNAT

Maître de Conférences à la Faculté
Pharmacien des Hôpitaux de Paris

A MONSIEUR MAURICE MARIE JANOT

Maître de Conférences

*Hommage de respectueuse reconnais-
sance.*

A MONSIEUR RENÉ SOUÈGES

Pharmacien des Hôpitaux Psychiatriques de la Seine
Ancien Chef de Travaux Pratiques à la Faculté

Respectueux hommage.

A TOUS LES MIENS, A TOUS MES AMIS

A MES CAMARADES D'INTERNAT

RECHERCHES SUR LES STILLIREACTIONS DE L'ANTIMOINE

INTRODUCTION

Pendant près d'un siècle, l'analyse qualitative minérale n'a guère connu de modifications profondes dans le mode de travail établi par ses fondateurs. Cependant on note quelques tentatives d'emploi de réactifs organiques dont la sensibilité était tellement accrue qu'elle permettait de travailler sur des quantités très minimes. Ce fut le mérite de Feigl d'ériger en système cette microtechnique et, depuis la parution de son livre (42), l'usage des réactions à la touche (*Spot's tests, Tüpfelreaktionen*) ou à la goutte (*Drop reactions*) s'est généralisé. MM. R. Delaby et J.-A. Gautier dans leur ouvrage paru récemment (26) ont proposé le terme plus général de *stilliréactions* pour désigner les unes et les autres.

Parmi les moyens mis en œuvre dans cette méthode d'analyse, les uns sont nouveaux, les autres ont déjà été proposés et semblaient être tombés dans l'oubli. Ce sont essentiellement :

- extension de l'emploi des réactifs organiques,
- exécution des réactions à partir de quelques gouttes seulement de solutions, elles mêmes très diluées, sur une plaque de porcelaine à godets, sur papier filtre, ou microscopiquement sur lame,
- emploi de la centrifugeuse,
- matériel habituel mais de dimensions plus restreintes.

Cet ensemble de pratiques comporte de sérieux avantages :

- Il permet l'identification, sans le moindre doute, de quantités minimales de substances (de l'ordre du γ) en présence de quantités beaucoup plus élevées de substances d'espèces voisines.
- Le gain de temps réalisé est considérable et dû, tant à la simplification de la séparation systématique des ions, qu'à la diminution de volume des précipités ou solutions et à la suppression des filtrations.
- Enfin il ne faut pas négliger l'élégance de la technique. L'un des plus fervents adeptes de ce *style* M. le Professeur Van Nieuwenburg de l'Ecole Polytechnique de Delft, met ce facteur en relief dans une conférence qu'il fit à la Faculté de Pharmacie de Paris, le 11 février 1939 (107) : « Dans ces derniers temps on a trop oublié l'accord essentiel entre l'effort scientifique et l'activité artistique. Dans les deux cas le mobile naît de nos besoins d'apaisement esthétique et c'est pourquoi il ne faut jamais négliger l'élément esthétique dans les sciences, ni dans les spéculations les plus théoriques, ni dans l'activité manuelle... Dans notre science cette élégance n'est point de luxe mais plutôt l'expression d'une maîtrise de soi, d'une harmonie entre l'objectif et les moyens qui seules élèvent une technique au niveau d'une culture ».

A la suite de Feigl de nombreux chimistes, N. A. Tananaeff, Gutzeit, Van Nieuwenburg, etc..., se sont intéressés à l'analyse micro-chimique, soit qu'ils aient cherché de nouveaux réactifs encore plus sensibles et plus spécifiques, soit qu'ils aient essayé d'édifier un système d'analyse complet en introduisant ces réactifs dans l'analyse systématique.

Ainsi le nombre des réactifs connus devint très élevé et leur choix pouvait embarrasser le chimiste non spécialisé.

En 1935, l'Union Internationale de Chimie s'est donc préoccupée d'établir une sélection et une commission fut chargée de présenter périodiquement des rapports critiques dans ce domaine. Dès 1938, un premier rapport indiquait la liste de nombreux réactifs proposés pendant la période allant de la fin 1910 à la fin 1936 (108). Ce rapport est présenté sous forme de tableaux qui rappellent les types de réactions, leur mode d'exécution, leur sensibilité et leur spécificité. Dans ce premier tri, à dessein très large, sont déjà éliminés, sauf quelques exceptions, les réactifs de groupes, de même que ceux dont l'inaptitude est manifeste. Au contraire ont été retenus d'autres réactifs susceptibles de donner des résultats plus favorables après un examen plus approfondi. Mais les renseignements consignés dans ces tableaux n'ont qu'un caractère subjectif et ne peuvent être considérés comme définitifs. L'étude critique différée fera l'objet d'un deuxième rapport après un travail expérimental minutieux à répartir à un plus grand nombre de collaborateurs. C'est ainsi que M. le Professeur Delaby fut chargé d'une partie de cette tâche. Il voulut bien nous y faire participer en nous proposant comme sujet de thèse l'étude critique et expérimentale des stilliréactions de l'antimoine.

Nous conformant aux vœux de l'Union Internationale de Chimie, nous devons, à la suite d'une étude critique des stilliréactions proposées pour l'identification de l'antimoine, retenir un petit nombre de réactifs choisis parmi les meilleurs qui devraient faire l'objet d'une étude expérimentale plus poussée en vue d'une nouvelle discrimination éventuelle. Pour notre bibliographie nous nous sommes servie des indications.

- Pour la période allant de la fin 1910 à la fin 1936 :
« des tableaux des réactifs pour l'analyse minérale (1^{er} rapport de la commission internationale des réactions et réactifs nouveaux de l'Union Internationale de Chimie) » (108).
- Pour la période allant de la fin 1936 à la fin 1939 des périodiques habituels de documentation.

Notre choix devait être principalement guidé par deux considérations : la sensibilité et la spécificité ou à défaut la sélectivité. Il est inutile d'insister sur le facteur sensibilité dont on comprend bien toute l'importance lorsqu'il s'agit de déceler de très petites quantités de substance. D'autre part l'étude de la spécificité et de la sélectivité est faite de l'examen des perturbations ou, selon l'expression anglaise, « *des interférences* » produites par les autres ions sur les réactions d'un ion considéré. Un réactif est spécifique s'il caractérise un seul ion ; il est sélectif s'il permet l'isolement d'un nombre restreint d'ions, mais facilement séparables les uns des autres par les méthodes d'analyse systématique. Cette qualité idéale est rare et l'on y supplée en employant des réactifs sélectifs qui apportent déjà une simplification dans la séparation systématique des ions. Or, une des tendances de l'analyse est de réduire le plus possible les divisions en groupes par précipitations, méthodes longues, inélégantes et surtout sujettes à des erreurs par co-précipitations ou post-précipitations. Ces faits brièvement rappelés suffisent à montrer l'importance du facteur spécificité.

Après ce choix bibliographique, notre but était d'aboutir à une nouvelle sélection, motivée cette fois par l'étude expérimentale des réactifs retenus. Pour chacun d'eux nous avons déterminé ou simplement vérifié et parfois amélioré :

- La nature du réactif.
- Le mode opératoire de la réaction.
- La sensibilité. Nos résultats sont exprimés selon les termes généralement adoptés à présent : perceptibilité limite (P. L.) et concentration limite (C. L.). Leurs définitions ont été rappelées dans l'ouvrage de R. Delaby et J. A. Gautier (26).
- La spécificité. A propos de ce facteur nous avons fait intervenir la notion de pH. D'une part certains réactifs ne réagissent qu'à un pH bien déterminé ou tout au moins dans une zone de pH limitée et qu'il était important de définir. D'autre part les

espèces voisines de celles à caractériser réagissent parfois à un pH différent. Nous en verrons un exemple frappant avec la fluorone. Il sera par conséquent souvent possible d'améliorer la spécificité d'un réactif en cherchant le pH auquel son action est la moins étendue tout en restant satisfaisante pour l'ion considéré, ici l'antimoine.

— La possibilité d'application à un dosage.

Un des réactifs retenus, la fluorone, n'étant pas fabriqué industriellement nous avons dû le préparer. Toutes les indications sur cette préparation étaient contenues dans le travail récent de Blancpain, ce qui a facilité ces opérations de technique organique.

Nous avons aussi cherché s'il n'était pas possible d'améliorer la sensibilité et surtout la spécificité des stilliréactions de l'antimoine en utilisant comme réactif des corps de constitution plus ou moins voisine de celles des composés déjà employés.

Les très bons réactifs finalement choisis n'offrant cependant pas une spécificité aussi totale que nous l'eussions désiré nous avons tenté de caractériser l'antimoine en l'isolant sous forme de composé gazeux : l'hydrogène antimonie.

Enfin nous avons appliqué les stilliréactions de l'antimoine aux principaux médicaments dérivés de cet élément, établissant pour chacun d'eux la technique d'une réaction d'identité pour la réalisation de laquelle la prise d'essai du produit est réduite au centigramme environ.

Notre travail sera donc exposé dans l'ordre suivant :

1^{re} PARTIE : Etude critique des stilliréactions de l'antimoine.

2^e PARTIE :

Chapitre I. — Etude expérimentale des stilliréactions choisies de l'antimoine.

Chapitre II. — Action d'autres composés organiques sur les ions antimonieux et antimonique.

Chapitre III. — Caractérisation de l'antimoine sous forme hydrogène antimonié.

3^e PARTIE : Application des stilliréactions de l'antimoine à la pharmacie chimique.

Avant de commencer l'exposé de ce travail, je me permets d'exprimer à M. le Professeur Delaby, ma respectueuse reconnaissance et mon profond attachement pour la bienveillante sympathie avec laquelle il m'a accueillie dans son laboratoire et qu'il m'a toujours témoignée en me dirigeant au cours de ces recherches.

Je prie MM. les Maîtres de Conférences Charonnat et Janot qui se sont intéressés à mon travail et qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse, d'accepter l'expression de ma vive et respectueuse gratitude.

Enfin je suis heureuse de trouver ici l'occasion de remercier M. Souèges pour l'intérêt bienveillant qu'il ne cesse de me manifester pendant mon Internat à Maison-Blanche. Qu'il soit assuré de mon respectueux dévouement.

Une partie de ces recherches ont été effectuées dans le Laboratoire de l'Hôpital Psychiatrique de Maison-Blanche où j'ai trouvé toutes les facilités désirables.

Je remercie le Conseil de la Faculté qui a bien voulu m'encourager en m'attribuant une subvention sur les legs dont elle dispose.

Que tous ceux qui m'ont permis de réaliser ce travail trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

Étude critique des stilliréactions de l'antimoine.

Nous avons groupé les divers réactifs proposés pour la caractérisation de l'antimoine d'après le type de réactions qu'ils permettent de réaliser.

A. *Formation d'iodure antimonieux.*

Action de l'iode ou de l'iodure de potassium en milieu acide (acide iodhydrique).

B. *Oxydation.*

- a) L'antimoine est oxydé : par le peroxyde de sodium et le thiosulfate de sodium.
- b) L'antimoine est l'oxydant : il agit sur la Rhodamine B.

C. *Réduction.*

- a) L'antimoine est réduit : par l'hydrosulfite de sodium.
- b) L'antimoine est le réducteur : il agit sur l'acide phosphomolybdique.

D. *Formation de complexes.*

- a) Minéraux : chlorures et iodures alcalins, chloraurate, mercuriiodure de potassium.

b) Organiques : sels doubles ou complexes de bases (alcaloïdes, antipyrine, etc.).

Par substitution à un — OH : pyrogallol — Fluorone

et valence résiduelle — SH : thionalide

— NH : o. phénylènebiguanide, thio-
diphénylcarbazine

A. — FORMATION D'IODURE ANTIMONIEUX

E. Seybel et H. Wikander en 1902 (97), puis N. G. Blattner et J. Brasseur en 1904 (9) caractérisent qualitativement et quantitativement l'arsenic, à l'aide d'iodure de potassium en milieu acide. Le même réactif est employé à la recherche de l'antimoine par G. Bressanin en 1911 et 1912 (12) et à celle de l'étain par A. Mazuir en 1920 (75) G. Denigès en 1939 (27) précise les caractères microscopiques des iodures d'antimoine et de bismuth obtenus à l'aide d'iode ou d'acide iodhydrique. En 1937, Fauchon et Vignoli (40-41) remarquent qu'en employant un excès d'iodure de potassium on aboutit non plus à de l'iodure antimonieux, mais à un iodure complexe d'antimoine et de potassium se prêtant à un dosage colorimétrique. Cette dernière réaction devrait faire partie du groupe des complexes, mais il nous a semblé préférable de ne pas la séparer des précédentes puisque le réactif est le même.

Principe : L'iodure de potassium en milieu sulfurique (acide iodhydrique) ou l'iode en solution alcoolique produisent avec l'ion Sb^{III} un précipité rouge orangé cristallin d'iodure antimonieux et avec l'ion Sb^{V} , de l'iodure antimonique qui est immédiatement décomposé en iodure antimonieux et en iode.



Technique : 1° Bressanin réalise la réaction en tube à essais en employant de l'acide sulfurique à 45-50° B et une

solution d'iodure de potassium à 30 %. L'iodure antimonieux est soluble dans l'acide chlorhydrique tandis que l'iodure arsénieux est insoluble.

2^o Réaction microscopique de Denigès : sur une lame on dépose une goutte de solution d'antimoine et une assez forte goutte de solution alcoolique d'iode à 10 % non iodurée ou d'acide iodhydrique, on met les deux gouttes en contact avec un agitateur et on chauffe légèrement. L'alcool s'évapore et laisse un enduit orangé composé de rhombes aigus jaunes ou orangés et de petits hexaèdres de même teinte. Dans les mêmes conditions, le bismuth donne un feutrage de cristaux aiguillés marron presque noir, mélangés à de petits rhombes et sphérules. Ces cristaux sont décolorés par les vapeurs ammoniacales, mais l'action est réversible. La pyridine décolore l'iodure en le dissolvant. (Voir Denigès. 27).

Sensibilité : Seul Denigès l'a déterminée :

P. L. = quelques centaines de γ .

C. L. = environ 1 : 10.000.

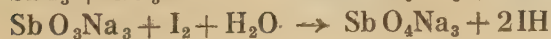
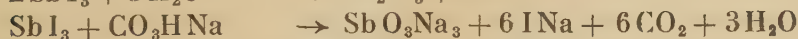
Spécificité : Nous venons de voir que la réaction est applicable aux ions : As. Sn. Bi, mais les auteurs ne mentionnent pas si des essais ont été faits avec les autres ions. Elle est gênée par les ions : Pb, Hg, Fe.(9).

Dosage :

1. *Blattner et Wikander, Bressanin.*

Dosage volumétrique.

L'iodure antimonieux formé dans cette réaction peut servir de point de départ à un dosage volumétrique basé sur la transformation de cet iodure en acide antimonieux, ou plutôt en antimonite de sodium après neutralisation par le bicarbonate de sodium. L'antimonite est finalement titré par l'iode.



La technique du dosage et les modifications qui y ont été successivement apportées sont décrites dans les mémoires de Blattner et Wikander (9) et de Bressanin (12).

La différence de solubilité dans l'acide chlorhydrique des odeurs d'arsenic et d'antimoine permet le dosage d'un mélange des deux éléments :

Un premier dosage en milieu sulfurique précipite : As + Sb.

Un deuxième dosage en milieu chlorhydrique précipite As seul.

2. Fauchon et Vignoli.

La même réaction réalisée avec un excès d'iode de potassium ne donne plus le précipité orangé d'iode d'antimoine, mais une coloration jaune due à la formation d'un iode complexe d'antimoine et de potassium. Ils utilisent deux parties de solution sulfurique au dixième en volume pour une partie de solution d'iode de potassium au dixième. Ce complexe dont la constitution n'est pas déterminée permet :

a) *Un dosage volumétrique* : La solution antimonée est versée goutte à goutte dans la solution iodurée sulfurique (dosée préalablement par une solution titrée antimonée) jusqu'à l'apparition d'un trouble dû à la formation d'iode d'antimoine, quand tout l'excès d'iode de potassium a été transformé en iode complexe. Ce trouble terminal est comparable à celui obtenu par la méthode cyanoargentimétrique.

b) *Un dosage colorimétrique* : qui convient à de faibles quantités d'antimoine. L'intensité de la coloration jaune croît avec la teneur en antimoine. Elle est comparée à une gamme colorée constituée à l'aide de quantités croissantes d'émétique (voir la technique, 40).

Conclusion. — Ce réactif aurait pu être retenu parce qu'il permet un dosage, mais la sensibilité est faible, la spécificité et même la sélectivité sont nulles. Elle n'est même pas inté-

ressante après séparation des éléments par l'hydrogène sulfuré puisqu'elle est donnée par des ions appartenant au même groupe analytique que l'antimoine.

B) OXYDATION

Dans ce type de réaction nous distinguerons deux groupes suivant le rôle joué par l'antimoine : agent oxydé ou agent oxydant.

a) L'antimoine est oxydé.

Deux réactifs appartiennent à ce groupe :

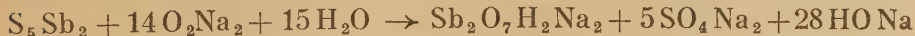
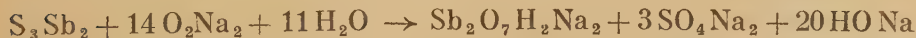
Le peroxyde de sodium,

Le thiosulfate de sodium.

1° Réaction au peroxyde de sodium.

Cette réaction a été signalée par J. Petersen (85) en 1914, puis reprise par F. L. Hahn (59) en 1915.

Principe : L'antimoine a l'état tri ou pentavalent, forme avec le peroxyde de sodium employé en nature ou obtenu à l'état naissant par action d'eau oxygénée sur la lessive de soude, un précipité blanc cristallin de pyroantimoniate de sodium :



Technique : La réaction est effectuée après traitement de la liqueur d'analyse par l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium. A cette solution on ajoute *une spatule* de peroxyde de sodium solide (Petersen) ou de la lessive de soude à 10 % et de l'eau oxygénée (Hahn). La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur, mais il est parfois nécessaire pour l'amorcer de chauffer jusqu'à ébullition. Au bout de peu de temps la présence d'antimoine est révélée par la formation d'un précipité blanc cristallin, qui n'appar-

rait parfois qu'en frottant la paroi du récipient. Le précipité se forme plus rapidement par addition au liquide du quart de son volume d'alcool.

Caractères microscopiques des cristaux : Les caractères microscopiques des cristaux obtenus par Petersen et Hahn ne sont pas mentionnés dans leurs mémoires, mais Chamot et Mason (19) décrivent des cristaux de pyroantimoniate de sodium, obtenus d'ailleurs par des méthodes différentes :

Behrens : fusion de la solution d'antimoine avec du nitrate de potassium, puis double décomposition entre le pyroantimoniate formé et du chlorure de sodium.

School : Transformation de Sb^{III} en Sb^V par l'eau régale, ébullition en présence de potasse puis action du chlorure de sodium.

Le pyroantimoniate de sodium se présente sous forme de petits grains fusiformes et lenticulaires, atteignant bientôt un volume considérable et tendant à s'unir plus ou moins en masses globuleuses hérissées (voir 19).

En solution plus diluée on obtient des tables hexagonales, des tétraèdres et des octaèdres beaucoup moins caractéristiques.

Sensibilité : La réaction permet de déceler 1 mgr. d'antimoine en présence de 1 gr. de cuivre ou de plomb (59).

Spécificité : Les auteurs n'ayant envisagé la réaction qu'en la réalisant après séparation des ions : As-Sb-Sn par l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium, n'ont pas étudié l'action des autres ions sur ce réactif.

Chamot et Mason signalent des lames hexagonales et des tablettes formées par les ions Li et Mg, et des précipités amorphes donnés par les alcalino-terreux.

Conclusion : La réaction est sélective dans le groupe II (As-Sb-Sn). Il serait sans doute possible de déterminer les conditions dans lesquelles les ions alcalino-terreux, lithium

et magnésium peuvent gêner la caractérisation de l'antimoine, mais sa sensibilité trop faible diminue beaucoup l'intérêt de cette réaction.

2° Réaction au Thiosulfate de Sodium.

Cette très ancienne réaction (Himly, 1842) donna lieu à de nombreuses controverses à propos de la constitution du précipité obtenu : Strohl, Pettenkofer, Mathieu Plessy, Rieckher, Akermann, Svanberg, 1862 (101), Carnot, 1886 (15), Baubigny, 1894 (3), Long, 1896 (72), Meinecke, 1904 (77), et fut proposée comme stilliréaction par V. L. Njegovan en 1921 (81) et par G. Gutzeit en 1929 (56).

Principe : Une solution de thiosulfate de sodium fournit en présence d'une solution antimonieuse ou antimonique un précipité rouge vermillon d'oxysulfure d'antimoine qui s'intensifie à l'ébullition.



Technique :

1° *En tube à essais : Njegovan :* Dans 1 cc. de solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine, neutralisée par de la soude, en maintenant juste l'acidité nécessaire pour empêcher la précipitation de sels basiques, on ajoute une ou deux gouttes de solution 0,5 N de thiosulfate de sodium et on chauffe une minute. Il apparaît un précipité rouge. Un excès de thiosulfate de sodium entraîne une précipitation de soufre qui peut masquer la réaction. La précipitation étant obtenue par l'emploi de une ou deux gouttes de réactif seulement, il est bon d'en ajouter alors quelques gouttes peu à peu pour obtenir une précipitation totale de l'antimoine ;

2° *Sur verre de montre : Gutzeit :* Deux gouttes de solution d'antimoine sont déposées sur un verre de montre et chauffées. Quelques cristaux de thiosulfate de sodium ajoutés provoquent la formation d'un précipité rouge constitué par des cristaux cubiques.

Sensibilité :

P. L. = 4 γ .

C. L. = 1.250.000.

La réaction est un peu moins sensible en présence d'étain, néanmoins un équivalent d'antimoine peut être caractérisé en présence de cinquante équivalents d'étain.

Spécificité : dans les mêmes conditions l'étain forme un précipité blanc d'hydroxyde qui ne gêne pas l'apparition de la coloration. Rarement, en présence de grosses quantités d'étain, il y a formation de sulfure d'étain brun foncé qui masque la réaction de l'antimoine. Dans ce cas, il est nécessaire d'oxyder au préalable par de l'acide nitrique concentré.

Le cuivre peut gêner, car il donne un sulfure, qui est insoluble par chauffage de la solution légèrement alcalinisée par la soude, tandis que l'oxysulfure d'antimoine se solubilise. Dans le filtrat acidifié par l'acide chlorhydrique et porté à ébullition la coloration réapparaît.

Conclusion : la réaction est sélective au moins dans le groupe des sulfures, les auteurs n'ayant pas envisagé l'action des autres ions sur le réactif. La sensibilité n'a été déterminée que par Njegovan, mais il est probable qu'elle doit être la même par l'autre technique.

B) L'antimoine est l'oxydant.

Son action s'exerce sur des matières colorantes, telle la *Rhodamine B*.

En 1927, E. Eegriwe (36) étudie l'action d'une solution chlorhydrique de pentachlorure d'antimoine sur diverses matières colorantes :

a) Des colorants conduisant à des combinaisons amides alcoylées : Capriblau G, Echblau R, Baumwollblau B, Nilblau B. B., Bleu de méthylène, qui donnent des réactions peu sensibles.

b) Des matières colorantes xanthiques : Pyronine G, Acridine rouge B, Rosamine sulfurique A, produisant des réactions sensibles, avec formation de colorations, gênées par des fluorescences qui les accompagnent souvent. Parmi ces colorants, la Rhodamine B, phtaléine dérivée du tri-phénylméthane : m-diéthyl ou diméthyl, aminophénol-phtaléine (voir formule p. 103) employée sous forme de chlorhydrate, donne une réaction nette et particulièrement sensible.

Le même réactif est utilisé en 1930 par B. Tougarinoff (103-104) et en 1933 par Th. Grosset (53). La Rhodamine B est employée comme réactif à la touche par Feigl, 1931 (42). En 1937, Rosenthaler (89) modifie la technique de manière à obtenir un précipité cristallin caractérisé microscopiquement.

Principe : l'antimoine pentavalent, en solution chlorhydrique, forme, avec cette Rhodamine B, une coloration violet-bleu ou même bleue, due à la diffusion au sein du liquide, d'un précipité extrêmement ténu. La constitution de ce produit coloré n'a pas été établie, mais il paraît dû à une oxydation de la Rhodamine. En présence d'antimoine trivalent, il est nécessaire d'oxyder au préalable par du nitrite de sodium ou de potassium. Ce dernier produit ne doit pas être employé en excès, il diminue la sensibilité de la réaction.

Réactif : La Rhodamine est employée sous forme de solution aqueuse (36-53-42) ou chlorhydrique 1 : 1, et saturée de chlorure de potassium (106), à 0 gr. 01 %. Entschwiller et Charbot (38) se servent d'une solution chlorhydrique plus concentrée 0 gr. 05 %.

Le réactif de Rosenthaler est composé de : 1 partie de solution de Rhodamine à 0 gr. 1 % et 9 parties de solution aqueuse de chlorure mercurique à 1 %.

Technique : La réaction s'effectue sur le filtrat concentré, provenant du traitement, par l'acide chlorhydrique, de la solution de sulfosels, provenant elle-même du traitement

par le sulfure d'ammonium, du précipité de sulfure obtenu par SH_2 . L'antimoine se trouvant à l'état trivalent doit être oxydé par une trace de nitrite de sodium. La réaction est réalisée :

1° *En tube à essais* : à 5 cc. (36) ou 10 cc. (33) du réactif on ajoute 1 goutte (ou qq. gouttes) de solution antimonique. Il se forme une coloration violette ou tout au moins des stries violettes au sein du liquide rouge violacé.

2° *Sur godet* : 1 goutte de solution chlorhydrique 1 : 1 d'antimoine est oxydée par un très petit cristal de nitrite de sodium et 1 goutte de cette solution est portée dans deux grosses gouttes de Rhodamine, qui vire du rouge orangé au violet-bleu. Le même essai doit-être effectué à blanc, un excès de nitrite pouvant produire une légère coloration.

3° *Microscopiquement* : L'antimoine est transformé en SbH_3 par action d'hydrogène naissant ($\text{Zn} + \text{ClH}$) qui forme un précipité rouge cristallin dans une goutte du réactif de Rosenthaler (Rhodamine + Chlorure mercurique). Ce précipité cristallin est constitué par des petits bâtons, des étoiles, des croix, des cristaux en forme d'H.

Sensibilité : P. L. = 0 γ5. Microscopiquement 1γ, seulement

C. L. = 1.100.000

Et ceci en présence de 12.500 fois plus d'étain (42).

Spécificité : (36)

1° La réaction est donnée par :

a) d'autres cations présentés sous forme de chlorures ou bromures mais avec une sensibilité moindre : Hg^{II} (1 mg.). Au (0 mg. 0012) Tl (0 mg. 0015) Bi (0 mg. 007) Mo (0 mg. 01). W (0 mg. 0005).

b) des anions I — Br — SCN — $[\text{Cr}_2\text{O}_7]_2$ — S_2O_8 — MnO_4 — ClO_4 — S_2O_3 (mil-acide).

2° La réaction est gênée par le fer et par un excès d'oxydants.

Conclusion : Cette réaction, très facile à exécuter, est particulièrement sensible ; sélective dans le groupe II (As-Sb-Sn), mais toutefois pas suffisamment spécifique pour pouvoir être effectuée en liqueur primitive. Le plus grand inconvénient est l'action des oxydants en excès sur la Rhodamine, ce qui peut amener des confusions si la technique n'est pas rigoureusement suivie.

C. RÉDUCTION

Nous distinguerons deux groupes dans ce chapitre : le réducteur pouvant être le réactif, qui exerce son action sur l'antimoine caractérisé ; ou bien l'antimoine lui-même, qui agit sur le réactif ajouté.

a) L'antimoine est réduit : hydrosulfite de sodium.

La réaction fut publiée par D. R. Staddon en 1912 (99).

Principe : L'hydrosulfite de sodium réduit à chaud une solution neutre d'antimoine, avec précipitation de cet ion à l'état métallique.

Technique : La solution d'antimoine est neutralisée par un alcali exempt d'arsenic ou d'antimoine, additionnée d'hydrosulfite de sodium et chauffée. L'antimoine précipite, et sa couleur varie du brun clair au brun foncé, suivant la concentration de la solution.

Spécificité : La réaction sera donnée par de nombreux métaux, en particulier l'arsenic ; ce dernier est différencié de l'antimoine par l'action d'hypochlorite de sodium, qui dissout le précipité d'arsenic, tandis que le précipité d'antimoine reste en suspension.

Sensibilité : Elle n'a pas été déterminée pour l'antimoine, mais C. L. = 1 : 50.000 pour l'arsenic.

Conclusion : La réaction n'est pas spécifique, et sa sensibilité, qui n'est pas déterminée n'est pas très élevée si elle est de l'ordre de celle indiquée pour l'arsenic.

**b) L'antimoine est le réducteur :
acide phosphomolybdique.**

Cette réaction fut proposée par F. Feigl et F. Neuber en 1923 (44).

Principe : Par léger chauffage d'une solution antimonieuse avec de l'acide phosphomolybdique il y a réduction de celui-ci en bleu de molybdène, soluble dans l'alcool amylique.

Réactif : L'acide phosphomolybdique est préparé par dissolution de phosphomolybdate d'ammonium dans l'eau régale, en chauffant à ébullition. Après évaporation, l'acide est dissous dans l'eau et cristallisé deux fois. Cet acide est employé sous forme de solution aqueuse saturée à froid (44) ou sous forme solide (38).

Technique : 1° *En tube à essais :* La solution antimonieuse est légèrement chauffée en présence du réactif ; il se forme une coloration bleue qui est plus visible, surtout avec des solutions peu concentrées en antimoine, si elle est enlevée par agitation avec de l'alcool amylique ;

2° *Stilliréaction sur papier filtre :* Une goutte de solution antimonieuse est déposée sur un papier filtre imprégné du réactif. Il apparaît une coloration bleue.

Sensibilité : *En tube à essais* C. L. = 1 : 1.250.000.

Sur papier filtre C. L. = 1 : 250.000 ce qui correspond à P. L. = 0 γ 2 d'antimoine.

Spécificité : La même réaction est donnée par de nombreux réducteurs, en particulier par Sn^{II} . Cependant dans la marche de l'analyse l'étain ne gêne pas, puisqu'après dissolution du précipité de sulfures dans l'acide chlorhydrique, il est sous la forme stannique, tandis que l'antimoine est

sous la forme antimonieuse. L'antimoine sera donc caractérisé directement sur cette solution chlorhydrique, l'étain ne pourra être décelé qu'après réduction de la même solution par le zinc.

Conclusion : Cette réaction est facile à exécuter et sa sensibilité satisfaisante, mais elle présente l'inconvénient de n'être pas spécifique. Elle est cependant intéressante à cause de la possibilité de la séparation Sb. Sn.

D. FORMATION DE COMPLEXES

L'antimoine forme de nombreux complexes plus ou moins parfaits depuis les sels doubles, qui sont le premier stade de ce genre de combinaison, jusqu'aux complexes internes, les plus stables. Nous distinguerons deux catégories de réactifs aboutissant à la formation de complexes servant à la caractérisation de l'antimoine : des réactifs minéraux et des réactifs organiques.

a) Complexes minéraux.

Ce sont : des chlorures ou iodures alcalins,
un chloraurate,
un mercuriiodure.

1° *Chlorures et iodures alcalins.*

Nous grouperons les réactifs proposés par plusieurs auteurs : Chlorure ou iodure de coesium, chlorure ou iodure de rubidium, chlorure de sodium, qui donnent lieu à des réactions microscopiques très voisines les unes des autres.

Dès 1874, 1875, et 1876, Godefroy (50. 51. 52), décrit plusieurs complexes d'antimoine et de coesium ou rubidium. Cette étude est continuée par Wells et Foote en 1881 (119). Setterberg en 1882 (96), et Wells et Metzger en 1901 (120). En 1894, Saunders (92) utilise des composés de ce genre, dont il précise les caractères microscopiques, pour la recherche de l'antimoine. Denigès en 1901 (28), Streng (10)

et Groth en 1906 (54), étudient la structure de ces corps. Verwande en 1918 (107), et Ducloux en 1924 (34 bis), cherchent quelle est l'action d'autres ions sur ces réactifs. Korenmann en 1937 (69) reprend la réaction en utilisant l'iodure de rubidium. En 1923, Orthodesca et Ressay (82) ont préconisé l'emploi de chlorure de sodium plus spécifique (voir aussi : 79. 4. 37. 19.)

Principe : Les composés trivalents de l'antimoine forment avec les chlorures ou iodures de coesium ou de rubidium, ainsi qu'avec le chlorure de sodium des précipités cristallins incolores (chlorures) ou colorés en jaune (iodures), dus à la formation de complexes. Suivant les conditions expérimentales très variables, on obtient toute une série de composés de stabilité très diverse. Les formules attribuées par leurs auteurs à ces composés sont rassemblées dans le tableau suivant :

	Chl. Iod. coesium	Chl. Iod. rubidium	Chl. sodium
Godefroy { 1874	$\text{Sb Cl}_3 \text{ Cs Cl} \dots\dots$		
1875	$\text{Sb Cl}_3 6 \text{ Cs Cl} \dots\dots$	$\text{Sb Cl}_3 6 \text{ Rb Cl}$	
Wells et Foot...	$\dots\dots\dots$	$3 \text{ Sb Cl}_3 7 \text{ Rb Cl}$	
Setterberg	$\text{Sb Cl}_5 \text{ Cs Cl}$		
Wells et Metzger	$\text{Sb Cl}_4 2 \text{ Cs Cl}$ $2 \text{ Sb I}_3 3 \text{ Cs I}$		
Schoorl.....	$\text{Cs}_2 \text{ Sb I}_6$ $\text{Cs}_2 \text{ Sb I}_5$		
Saunders.....	$2 \text{ Sb Cl}_3 3 \text{ Cs Cl} \dots\dots$	$\text{Sb}_{10} \text{ Rb}_{22} \text{ Cl}_{53}$ $\text{Rb}_5 \text{ Sb}_3 \text{ Cl}_{14}$ Rb Sb Cl_4	
Wheeler.....	$\dots\dots\dots$	$2 \text{ Sb Cl}_3 3 \text{ Rb Cl}$	
Verwande	$3 \text{ Cs Cl}_2 \text{ Sb Cl}_3 \dots\dots$		
Behrens Kley...	$\text{Cs}_2 \text{ Sb Cl}_5 ; 2,5 \text{ H}_2\text{O}$		
Orthodesca et Ressay	$\dots\dots\dots$	$\dots\dots\dots$	$\text{Sb Cl}_5 \text{ Cl Na}$
Korenmann	$\dots\dots\dots$	$\text{Rb}_2 \text{ Sb I}_5 2,5 \text{ H}_2\text{O}$	

A l'existence de nombreux composés, obtenus en changeant de conditions expérimentales, s'ajoute encore pour un composé donné la difficulté d'obtenir un sel pur lors de son analyse. D'où la multiplicité des formules : composés différents les uns des autres, mêmes composés auxquels ont été attribuées des formules différentes.

Technique : La réaction est réalisable en tube à essais ou microscopiquement sur une lame. Les techniques indiquées par les différents auteurs présentent entre elles des différences considérables, quant à la concentration et au pH, d'où les différences de constitution des complexes obtenus. Cependant ces techniques, qu'il serait trop long de décrire en détail, peuvent se résumer ainsi :

- emploi d'une solution chlorhydrique d'antimoine (concentration et pH variable),
- utilisation du chlorure alcalin sous forme solide ou en solution généralement concentrée,
- addition ou non d'iodure alcalin.

Caractères micro-cristallins des complexes obtenus : Les caractères des cristaux varient avec leur constitution. La plupart des auteurs les considèrent comme appartenant au système hexagonal. Saunders, après des examens optiques minutieux, pense que les cristaux qu'il a obtenus ne sont pas réellement des formes hexagonales, mais des cristaux appartenant au système orthorombique avec des formes dérivées pseudo-hexagonales. Ces cristaux sont constitués par une série de plaques superposées, avec les plans de leur axe optique ne coïncidant pas, d'où l'apparence striée (voir figures 4, 19, 92).

Le chlorure de sodium donne des cristaux particuliers en forme de croix, tandis que l'étain dans les mêmes conditions forme des étoiles à 6 branches (figure 82).

Sensibilité : 1° *Coesium et rubidium*. La réaction est plus sensible si elle est effectuée en présence d'iodure de potassium. Elle permet de caractériser 0,1 dans 0 cc. 01 de solu-

tion sulfurique, soit $CL = 1 : 100.000$ dans de telles conditions (28).

En présence d'arsenic, on peut encore déceler 1γ d'antimoine dans 500 fois plus d'arsenic, à condition que la concentration de cet ion ne soit pas supérieure à $0 \text{ gr. } 05$ par centimètre cube.

En présence d'étain la réaction a encore lieu pour Sb : $Sn = 1 : 100$ (37).

2° *Chlorure de sodium*. D'après Orthodesca et Ressy $P. L. = 60 \gamma$.

Spécificité : La réaction au coesium et rubidium est donnée par de nombreux ions : Ag, Pb, Hg, Tl, As (Solution concentrée) Sn, Au, Bi, Cd, Cu, Al, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, Mg, Ca, Ce (109, 34 bis).

D'après Orthodesca et Ressy, la réaction au chlorure de sodium serait beaucoup plus spécifique puisqu'elle n'est donnée que par l'étain, et que les cristaux obtenus sont nettement différents de ceux donnés par l'antimoine. Mais ces auteurs ne spécifient pas si des essais ont été faits avec les autres ions. Il faudrait faire plusieurs expériences comparées, dans des conditions strictement déterminées, pour voir si l'antimoine seul donnerait toujours des croix.

Conclusions : La sensibilité de ces réactions est assez grande. La spécificité est nulle avec le chlorure de rubidium ou de coesium puisque, non seulement la réaction est donnée par de nombreux ions des groupes analytiques voisins, mais encore par l'étain et l'arsenic. Avec le chlorure de sodium la question de la spécificité reste à approfondir.

2° *Chloraurate*.

Cette réaction fut étudiée par Ya. Shapro, en 1938 (98).

Principe : par addition de solution d'iodure de potassium et de solution de chlorure d'or, à une solution antimonieuse, dont le milieu est rendu alcalin par de la soude, on obtient une coloration rose après deux ou trois minu-

tes. La réaction effectuée en même temps à blanc ne donne une légère coloration rose qu'après cinq ou six minutes.

Sensibilité : P. L. = 10 γ .

C. L. = 1 : 100.000.

Spécificité : La même réaction a lieu avec les ions Ag, Sn, As, Hg, Cu, Fe, Mn, Co.

Conclusion : Cette réaction peu nette, peu sensible, peu spécifique n'offre aucun intérêt.

3° *Mercuriodure de potassium : Nessler.*

Ce réactif fut préconisé par G. Denigès, en 1930 (30), pour la caractérisation du mercure, puis en 1931 (31) pour celle de l'arsenic et de l'antimoine.

Principe : L'Hydrogène antimonié, provenant de la réduction d'une solution d'antimoine par l'hydrogène naissant ($\text{Zn} + \text{ClH}$) produit une tache caractéristique en se dégageant sur un papier imprégné du réactif ioduro-mercuricopotassique de Nessler. La tache brune formée est due à un complexe du type $\text{H-Sb}(\text{Hg}, \text{Cl})_2$.

Technique.

1° *Préparation du réactif iodomercuricopotassique :*

On met dans un matras jaugé de 1 litre :

Chlorure mercurique pur pulvérisé	13 gr. 55.
Iodure de potassium pur	36 gr.
Eau distillée	30 à 90 cc.

On agite jusqu'à dissolution totale et on complète à 1 litre. A un certain volume de cette solution, on ajoute une solution d'iodure mercurique à 5 %, jusqu'à formation d'un précipité net et persistant (6 à 7 cc. de solution pour 100 cc. du premier liquide). Après un contact de quelques minutes, on ajoute une pincée de talc pour clarifier et on filtre jusqu'à obtention d'un filtrat clair.

2° Préparation du papier réactif.

Des bandelettes de papier filtre, de 4 cc. sur 1 cc. 1/2, sont plongées dans 1 cc. de réactif et séchées à l'air. Elles peuvent également être préparées extemporanément sans séchage.

3° Réaction proprement dite.

Dans un poudrier de 60 cc. on introduit :

Produit à analyser, broyé et délayé dans l'eau.....	5 cc. ou 5 gr.
Cylindre de zinc du commerce exempt d'arsenic (diamètre 2 cm.).....	2 à 3 cm.
Acide sulfurique au 5 ^e en volume	2 cc. 1/2.
Solution de sulfate de cuivre à 4 % (catalyseur).....	2 à 3 gouttes.

On secoue pour mélanger. L'hydrogène antimonie formé se dégage sur le papier réactif, fixé dans une fente faite dans le bouchon du flacon. Si le dégagement menace d'atteindre le papier il suffit de faire tomber dans le flacon une goutte d'alcool amylique ou butylique. Il est bon de suspendre parallèlement au papier réactif un papier imprégné d'acétate neutre de plomb à 5 % qui ne doit pas noircir (absence d'hydrogène sulfuré.) La tache est brune d'emblée et jamais rougeâtre. Elle disparaît rapidement.

Sensibilité : Elle n'est pas mentionnée pour l'antimoine mais P. L. = 2.000 γ par litre pour As ; 0 γ 5 pour Hg.

Spécificité : La tache, obtenue avec le mercure, est d'abord jaune puis rouge. Avec l'arsenic elle varie du jaune au brun plus ou moins foncé.

Conclusion : La réaction n'est pas spécifique et sa sensibilité n'est pas déterminée.

b) Complexes organiques.

Comme avec les réactifs minéraux, nous obtenons, suivant la nature du réactif organique employé, des com-

plexes très variables, depuis les sels doubles donnés par de nombreuses bases organiques et alcaloïdes en présence d'iodure de potassium, jusqu'aux complexes internes avec valence résiduelle produits par substitution d'H, soit de OH (phénols divers, fluorone), de NH (O phénylènebiguanide, thiodiphénylcarbazine, ou de SH (Thionalide).

1° Sels doubles ou complexes de bases organiques :

L'antimoine, ainsi que la plupart des métaux des groupes II et III, forme avec de nombreuses bases organiques, en particulier les alcaloïdes, et en présence d'iodure de potassium, des précipités colorés ou cristallins, dus à la formation d'un complexe ou même d'un sel double entre le sel métallique et la base.

R. Vivario et M. Wagenaar, en 1917 (10), puis H. J. Cole, en 1923 (22) proposent l'emploi d'hexaméthylénetétramine pour la caractérisation micro-chimique des métaux du groupe des sulfures. En 1923, E. Caille et E. Viel (14) étudient l'action de l'antimoine sur la quinine, puis sur d'autres alcaloïdes : hordenine, véatrine, atropine, cocaïne, spartéine, pilocarpine, morphine, cinchonine, strychnine, éméline, caféine, théobromine, pyridine, quinoléine, antipyrine. Cette étude les conduit à la caractérisation des alcaloïdes à l'aide d'un réactif iodo-antimonique. P. W. Danckwort et E. Pfau, en 1925 (24) se servent de sulfate de quinine pour déceler de faibles traces de bismuth dans la matière organique ; et R. Meurice, en 1926 (75) caractérise le cadmium par la brucine. En 1928, A. Martini (73) emploie la pipérazine et S. Clarke (21) cherche à utiliser l'antipyrine, puis la pyridine finalement adoptée, non seulement à la recherche qualitative de l'antimoine, mais encore en vue d'un examen quantitatif. I. M. Korenmann caractérise microscopiquement l'antimoine par l'emploi d'hexaméthylénetétramine en 1929, (66) de quinoléine en 1930, (67). En 1933, P. Duquenois (35) préconise, pour la recherche de l'antimoine, un réactif de bonne conservation : l'antipyrine ; et en 1934, G. Gutzeit et Weibel (57) se servent du même réactif, mais

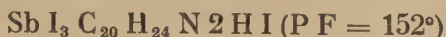
emploient le procédé *à la touche*. En 1934, A. Sci (94) utilise l' α -amino-pyridine et la même année I. M. Korenmann (68) publie une étude comparée de plusieurs réactifs : diméthylaniline, diéthylaniline, benzidine, pyridine, quinoléine, oxyquinoléine, β naphtylamine, antipyrine, pyramidon, urotropine, pipérazine, cinchonine, quinine, narcéine, brucine, strychnine, avec les ions des groupes II et III. J. A. Gautier en 1936 (48), après avoir étudié sept réactifs : urée, diéthylamine, urotropine, pipérazine, chlorhydrate de quinine, pyridine, antipyrine, retient ce dernier réactif dans le but de la séparation des ions Sb-Sn. Enfin, en 1936 également F. T. Jones et C. W. Mason (64) préconisent l'iodure de tétraéthylammonium.

De tous ces réactifs, un certain nombre seulement furent d'ailleurs maintenus par leurs auteurs. Ce sont : quinine, antipyrine, pyridine, α -aminopyridine, pipérazine, oxyquinoléine, iodure de tétraéthylammonium, brucine, hexaméthylènetétramine. En raison de l'analogie que présentent ces réactions entre elles, nous les étudierons ensemble, en mentionnant simplement les particularités que peuvent présenter chacune d'entre elles.

Constitution du corps formé : L'analyse de plusieurs des composés obtenus montre, que leur composition correspond à des iodures d'antimoine unis à des iodhydrates de bases ou d'alcaloïdes, comparables aux iodo-mercurate de Meyer et iodo-bismuthate de Dragendorff. Ainsi par action de l'antipyrine sur Sb^{III} , Gautier obtient un iodostibinate d'antipyrine. Le même réactif mis en présence de Sb^V produit une réaction plus complexe : quand on met en présence un antimoniate et le réactif en milieu chlorhydrique, une partie de Sb^V est réduite à l'état de Sb^{III} et ceci s'accompagne d'un dégagement d'iode. Mais l'iode libéré se combine à l'antipyrine pour former de l'iodoantipyrine. Sb^{III} tend à former l'iodostibinate jaune, tandis que l'iodoantipyrine, se comportant d'après Bougault (10-11) comme un composé hypoïdeux, est décomposé par l'iodure de potassium en antipyrine et en iode. Au cours de cette régé-

nération il se forme un précipité brun pâteux, considéré par Bougault comme un periodure d'antipyrine. C'est ce dernier composé qui est finalement observé.

Avec la quinine, Caille et Viel obtiennent un iodo-stibiate auquel ils attribuent la formule :



La formule du composé obtenu avec l'iodure de tétraéthylammonium n'a pu être établie à cause de son instabilité, mais son auteur pense qu'elle est probablement analogue à celle du composé bromé indiqué par Petzolt :



Réactif : La plupart des auteurs se sont servis de réactifs dont le type est donné par la formule de Caille et Viel :

Antipyrine.....	1 gr.
Iodure de Potassium	2 gr.
Eau distillée	q. s. p. 30 cc.

Korenmann emploie une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium et une solution concentrée de la base ou de ses sels dans l'eau faiblement sulfurique ou acétique. Il signale, que certaines bases (quinoléine, pipéridine, aniline, diméthyl ou diéthyl aniline) peuvent être employées à l'état pur.

La Brucine est utilisée sous forme de solution sulfurique à 1 %. Enfin les bases donnant lieu à des réactions microscopiques peuvent être employées à l'état solide (chl. de tétraéthylammonium, hexaméthylènetétramine).

Valence de l'antimoine et réaction du milieu : Ces réactions sont généralement réalisables lorsque l'antimoine est à l'état trivalent. Nous avons vu qu'avec les antimoniates, la réaction est généralement plus complexe. Le milieu doit être acide, le plus souvent chlorhydrique. Toutefois, les réactions à la brucine et à la pyridine exigent un milieu sulfurique et les réactions à la quinoléine et à l'oxyquinoléine un milieu nitrique.

Technique : les réactions sont réalisables :

1^o *En tube à essais* : ex. : quinine, antipyrine, pyridine, brucine. A quelques centimètres cubes de solution acide d'antimoine sont ajoutés un ou plusieurs centicubes du réactif. Il se produit un précipité ;

2^o *Sur papier filtre* : ex. : antipyrine. I goutte de solution d'antimoine est déposée sur une feuille de papier filtre. On ajoute V gouttes de formol à 35 % et après deux ou trois minutes I goutte du réactif. Il apparaît une coloration jaune ;

3^o *Microscopiquement* : ex. : α -amino-pyridine, quinoléine, hexaméthylènetétramine, chl. de tétraéthylammonium, brucine. On dépose sur une lame I goutte de solution d'antimoine, un cristal d'iodure de potassium ou I goutte de sa solution et un cristal ou I goutte du réactif. On observe au microscope le précipité cristallin formé.

Identification des précipités obtenus :

Ce sont :

1^o *Des précipités amorphes colorés :*

louche blanchâtre : pyridine en milieu chlorhydrique,
louche jaune : oxyquinoléine,

précipité jaune : diméthyl et diéthyl aniline, β -naphtylamine, pyramidon, pipéridine, pipérazine, cinchonine, narcéine, brucine, strychnine, pyridine (milieu sulfurique), quinoléine.

précipité jaune orangé : quinine, antipyrine, urée,

précipité orange : benzdine,

précipité brun chocolat : la plupart des réactifs lorsque l'antimoine est à l'état pentavalent.

2^o *Des précipités cristallins :*

La brucine donne un précipité cristallin, incolore, formé de grains fins qui grossissent rapidement, puis il apparaît des rosettes formées de minces aiguilles et de petits bâtons. Dans les solutions concentrées on observe des houpes de fins cristaux (66).

Hexaméthylènetétramine. Les cristaux obtenus sont des octaèdres, des dodécaèdres et des rectangles incolores, ou

colorés en jaune si l'on a ajouté de l'iodure de potassium (66).

L' α -aminopyridine produit des lamelles et des cristaux en forme d'H jaune orangé.

L'iodure de tétraéthylammonium : avec Sb^{III} donne un précipité cristallin formé de plaques hexagonales et de prismes jaunes courts, anisotropes, isolés ou groupés par 3 ou 4. Avec Sb^{V} on observe des plaques hexagonales pourpres.

Sensibilité et spécificité : ces deux données sont rassemblées dans le tableau suivant :

	P. L.	Spécificité
Diméthylaniline.....	1 : 40.000	$\text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd}$.
Diéthylaniline.....	1 : 70.000	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}} -$
Benzidine.....	1 : 200	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}} -$
Pyridine { Korenmann..	1 : 155.000	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}}$
Clarke.....	0 mgr. 05	$\text{Pb} - \text{Hg} - \text{Au} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Zn} -$
Quinoléine.....	1 : 200.000	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}} -$
O. oxyquinoléine.....	1 : 40.000	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}} -$
β -Naphtylamine.....	1 : 10.000	$\text{Pb} -$
Antipyrine.....	1 : 40.000	$\text{Pb} - \text{Sn} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}} -$
Pyramidon.....	1 : 200.000	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}} -$
Hexaméthylènetétra-		
mine.....	1 : 24.000	$\text{Ag} - \text{Pb} - \text{Hg}^{\text{I}} - \text{Sn}^{\text{II}} - \text{Au} - \text{Hg}^{\text{II}} -$ $\text{Bi} - \text{Ir} - \text{Pd} - \text{Pt} - \text{Cd} - \text{Cu} -$ Mg
Pipérazine.....		$\text{Sn} - \text{Au} - \text{Bi} -$
Pipéridine.....	1 : 40.000	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu} -$
Cinchonine.....	1 : 80.000	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}}$
Quinine { Caille et Viel..	1 : 20.000	$\text{Pb} - \text{Sn} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}}$
Korenmann..	1 : 80.000	
Narcéine.....	1 : 4.000	$\text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} -$
Brucine.....	1 : 1.300.000	$(3\gamma) \text{ Pb} - \text{As} (\text{sol.-conc.}) - \text{Sn} - \text{Hg}^{\text{II}}$ $- \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}} -$
Strychnine.....	1 : 150.000	$\text{Pb} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Bi} - \text{Cd} - \text{Cu}^{\text{II}}$
Urée.....		$\text{Sn} -$
α -aminopyridine.....	1 γ ,2	$\text{Au} - \text{Bi} -$
Iodur - tétraéthylammo-		
nium.....	1 : 1.500.000	$(2\gamma) \text{ Pb} - \text{As}^{\text{III}} - \text{Sn}^{\text{II}} - \text{Sn}^{\text{IV}} - \text{Bi} -$ $\text{Cd} - \text{Cu} - \text{Fe}^{\text{III}} -$

Dosage : Pour une seule de ces réactions, celle à la pyridine, fut proposé un dosage colorimétrique, le précipité formé étant maintenu en solution par de la gomme arabique. Clarke (21) compare la coloration obtenue en mettant en présence :

Solution de gomme arabique à 1 %.....	10 cc.
Solution d'iodure de potassium à 20 %.....	5 cc.
Solution aqueuse de pyridine à 10 %.....	1 cc.
Solution diluée de SO_2 au 1/10	1 cc.
Solution d'acide sulfurique au 1/3.....	60 cc.
Solution d'antimoine	20 cc.

à celle donnée par une solution étalon titrée d'antimoine contenant 0 γ 1 de cet ion par centimètre cube (il faut dans cet étalon 80 cc. d'acide sulfurique au 1/3 au lieu de 60).

Le même essai fait avec l'antipyrine n'a pas donné de résultats favorables, car il est difficile de maintenir la solution limpide :

- la couleur change avec le temps,
- il y a absorption d'iode.

Conclusion : Ces réactions sont généralement sensibles mais nullement spécifiques. Parmi ces bases, c'est l'antipyrine qui nous semble présenter le plus d'intérêt : conservation du réactif facile, bonne sensibilité, et à défaut de spécificité, possibilité de l'employer pour la distinction de l'antimoine de l'étain, puisque dans les mêmes conditions, le précipité blanc jaunâtre donné par l'étain ne gêne pas l'apparition du précipité jaune orangé dû à l'antimoine. La réaction à la pyridine n'est pas totalement dépourvue d'intérêt à cause du dosage qu'elle permet.

2° Complexes internes avec substitution d'un hydrogène et valences résiduelles.

La substitution de l'hydrogène peut être faite sur différents radicaux :

OH : Polyphénols, matières colorantes à fonction phénol, telle la fluorone.

SH : thionalide.

NH : Orthophénylènebiguanide. Thiodiphénylcarbazine.

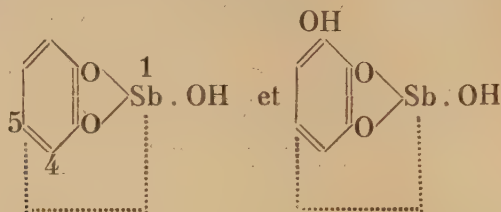
a) *La substitution est faite sur un OH.*

En 1892 H. Cause et C. Bayard (17. 18) émettent l'hypothèse que, seuls les composés ayant deux fonctions phénol en ortho réagissent avec l'antimoine en donnant des sels d'antimonyle insolubles. D'après ces données, F. Feigl (45, 46) utilise en 1923 et 1924 le pyrogallol ou la pyrocatéchine comme réactifs de l'ion Sb^{III} . En 1934, Gutzeit, Weibel et Duckert (58) confirment l'hypothèse de Cause et Bayard. En 1937, Duckert (34) étudie l'action de l'hydroxyhydroquinone trioxybenzène 1. 2. 4. isomère du pyrogallol. Il n'obtient aucune réaction caractéristique, mais au cours de la préparation de ce corps il découvre une impureté rouge, qu'il identifie à la méthyle 9 trihydroxy 2. 3. 7. fluorone 6 de Liebermann et Lindenbaum (71), et qui constitue un réactif spécifique de l'antimoine. Blancpain (8) dans sa thèse, puis en 1938 en collaboration avec Wenger et Duckert (121) reprend l'étude de ce réactif et compare son action à celle du pyrogallol, de l'hydroxyhydroquinone, de la phloroglucine. La Fluorone est retenue comme réactif spécifique de l'antimoine.

Pyrogallol ou pyrocatéchine.

Principe : Tandis qu'en milieu neutre, le pyrogallol ou la pyrocatéchine précipitent de nombreux sels métalliques, en milieu acide minéral et en présence d'acide tartrique ou de tartrate double de sodium et de potassium, l'antimoine trivalent forme un précipité moiré cristallin, que Feigl (46) considère comme un ester du pyrogallol avec l'acide antimonieux ou métaantimonieux. En utilisant la notion de valences secondaires et de complexes métalliques internes, ce composé paraît posséder un complexe interne, l'antimoine étant doublement lié au noyau benzé-

nique et une valence secondaire apparaissant par la saturation de la double liaison 4/5 du noyau. La formule de ce corps serait donc (voir aussi 1) :



Réactif : Feigl utilise le pyrogallol pur bisublimé, sous forme solide ou sous forme de solution aqueuse concentrée. Wenger, Duckert et Blancpain se servent d'une solution aqueuse à 1 %. Cause et Bayer, d'une solution à 10 %.

Technique : L'antimoine doit être à l'état trivalent, sinon il est nécessaire de le réduire au préalable. Le précipité n'apparaît qu'en milieu acide minéral, mais la solution ne doit pourtant pas être trop acide, la combinaison antimoine pyrogallol étant soluble dans les acides forts. Il est préférable d'opérer en solution tartrique pour éviter la formation de sels basiques. La réaction s'effectue :

1° *En tube à essais :* par addition de solution de pyrogallol à la solution d'antimoine. Après une ou deux minutes il apparaît un précipité moiré ou un louche ;

2° *Sur lame :* en mélangeant une goutte de solution d'antimoine avec une goutte de solution de pyrogallol ou quelques aiguilles. Après quelques minutes d'attente il apparaît sous le microscope de petits cristaux anguleux de la combinaison antimoine pyrogallol à côté de longues aiguilles distinctes de pyrogallol non combiné.

Sensibilité : *En tube à essais :* P L = 23 γ dans 5 cc.

C L = 1 : 217.400.

Au microscope : elle n'est pas spécifiée.

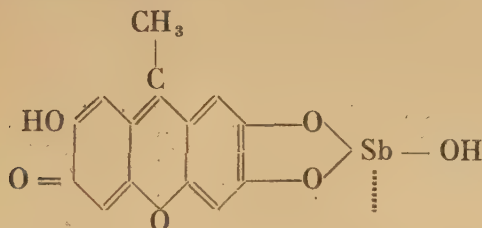
Spécificité : D'après Wenger, Duckert et Blancpain, dans le même milieu la réaction est donnée par les ions : Bi, Ti, Ce, et elle est génée par le fer et l'osmium.

Dosage : D'après Feigl, la réaction est quantitative et permet un dosage pondéral de l'antimoine, ainsi que sa séparation d'avec l'arsenic.

Conclusion : Cette réaction est intéressante car elle est spécifique, sensible et quantitative.

Méthyl 9 trihydroxy 2.3.7. fluorone 6.

Principe : La méthyl 9 trihydroxy 2.3.7 fluorone 6, en solution alcoolique légèrement sulfurique, produit avec une solution chlorhydrique et tartrique, et à pH 4, d'antimoine tri ou pentavalent, un précipité rouge, dû à la formation d'un complexe interne, auquel, d'après l'hypothèse de Feigl, les auteurs attribuent la formule :



sans toutefois émettre une opinion définitive, sur l'emplacement de la coordinence dans le système.

Réactif : Cette fluorone peut être préparée par la *méthode de Liebermann et de Lindenbaum* (71) qui consiste à condenser une molécule d'hydroxyhydroquinone avec une molécule 1/4 de paraldehyde dans trois ou quatre fois le poids d'alcool éthylique, additionné de 2 % d'acide sulfurique. Après une heure de chauffage, l'alcool est partiellement éliminé par ébullition et la fluorone précipitée dans l'eau.

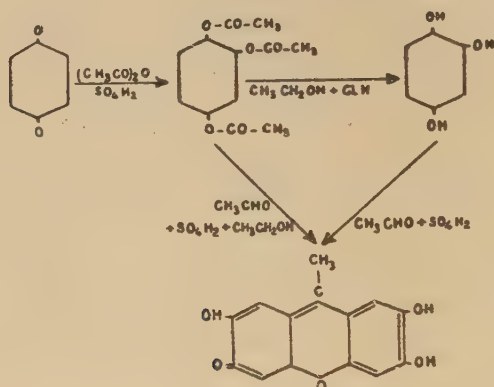
L'hydroxyhydroquinone peut provenir de la maison Schuchardt mais ce produit est très impur. Il est préférable de le préparer par la méthode de Thiele (102) qui consiste :

a) à préparer du triacétate d'hydroxyhydroquinone par action de l'anhydride acétique sur la quinone en milieu sulfurique ou même phosphorique (47).

b) à chauffer ce triacétate en milieu chlorhydrique avec de l'alcool éthylique ou méthylique, ce qui conduit à l'oxyhydroquinone.

R. Duckert (34) apporta une simplification à la préparation de la fluorone, en évitant l'isolement toujours délicat de l'hydroxyhydroquinone. Il condense directement le triacétate avec la paraldéhyde en opérant en présence d'alcool et d'acide sulfurique.

Le schéma suivant emprunté à R. Duckert, résume les deux méthodes :



Cette fluorone se présente sous forme de poudre brun-rougeâtre sans P. F. défini, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans les hydrocarbures et halogénures acycliques et cycliques, soluble dans les corps organiques à fonction oxygénée (alcools, cétones, éthers). Par les acides, les solutions deviennent rouge sombre avec une fluorescence verte par dilution. Par les alcalis, elles virent au rouge fuschine. Cette fluorone est utilisée comme réactif de l'antimoine en solution alcoolique légèrement sulfurique à 0,5%.

Technique :

1° en tube à essais : à 5 cc. de solution chlorhydrique et tartrique de chlorure d'antimoine à pH 4, on ajoute deux ou

trois gouttes du réactif. Après quelques secondes, et en agitant, il se forme un abondant précipité rouge. La chaleur active la réaction.

2° *sur godet* : à une goutte de la même solution d'antimoine on ajoute une goutte du réactif. Il apparaît un précipité rouge.

3° *sur papier filtre* : on dépose une goutte de solution d'antimoine et une goutte de réactif sur du papier filtre. Une tache rose ou rouge brique indique la présence d'antimoine. Un excès de réactif produit une auréole jaune verdâtre, qui peut être éliminée par une solution d'acide phosphorique à 10 %.

4° *sur papier gélatiné* : d'après la méthode par empreintes (voir 60-61).

Sensibilité :

	PL	CL
Godet	0γ,2	1 : 10.000.000
Papier filtre.....	0γ,8	1 : 1.000.000
Papier gélatiné	0γ,5	1 : 100.000

Spécificité :

1° des réactions identiques sont données ,

a) au même pH 4 : par les ions suivants :

Ti^{III}, Cr^{II}, Ce^{IV}, Ge^{IV}, V, Mo^{III}, W^{III}, U.

b) en milieu tamponné pH 6 :

Sn, As^{III} et V, Bi^{III}, Mo^{III}, W^{III}, U, Tl, Hg^I et II, Pb.

2° La réaction est gênée en milieu tamponné par Fe^{II} et III,

Os qui donnent des colorations violettes. Ces ions sont masqués par l'acide phosphorique ou le fluorure de sodium.

Les ions réagissant comme l'antimoine sont éliminés au cours de l'analyse.

Ne peuvent exister en même temps que Sb^{III} : Ce^{IV}, Ge^{IV}, Cr^{II}. Par hydrolyse en milieu chlorhydrique : Mo^{IV}, et W^{III}, sont transformés en Mo O₃, et W O₃, insolubles.

Par oxydation (O₂H₂, :) Ti^{III}, la valence supérieure ne réagit pas tandis que Sb^V, réagit.

Dosage : L'emploi de cette réaction pour le dosage pondéral de l'antimoine a été envisagé (8), mais les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants :

- 1° La filtration du complexe fluorone antimoine est longue;
- 2° La solubilité du réactif est trop incomplète pour permettre son élimination totale.

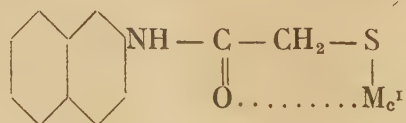
D'après les auteurs, il serait intéressant d'augmenter la solubilité de la molécule de fluorone, sans toutefois modifier celle du complexe antimonié.

Conclusion : Cette réaction est très sensible. Dans les conditions ordinaires de l'analyse, en l'effectuant après réduction de l'antimoine à l'état trivalent et à pH4. Elle est spécifique, mais elle est irréalisable en liqueur primitive. Elle présente l'inconvénient de la préparation du réactif, cette fluorone n'étant pas un produit commercial.

b) La substitution est faite sur un SH.

β Aminonaphtalide de l'acide thioglycolique : *Thionalide*.

L'acide thioglycolique : $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{SH}$ — précipite les solutions acides de cuivre, d'argent et d'or en formant des complexes métalliques. La charge du groupe carboxyle accroît la stabilité du précipité en milieu acide, et étend le pouvoir de précipitation du réactif à d'autres ions. Des essais furent faits avec l'acide thioglycolique anilide, mais le réactif le meilleur est celui proposé par R. Berg et W. Roebling en 1935 et 1937 (5.6.7) : le β aminonaphtalide de l'acide thioglycolique ou thionalide, qui donne des complexes présentant une grande insolubilité dans les acides et stables à chaud, avec les métaux donnant des sulfures insolubles. Il y a saturation des valences principales par le groupe sulphydryle et des valences secondaires par le groupe carboxyle.



Ce réactif précipitant tous les métaux à sulfures insolubles apparaît comme un réactif susceptible de remplacer l'acide sulfhydrique, sur lequel il présente l'avantage d'un poids moléculaire élevé, ce qui diminue les causes d'erreurs en analyse quantitative, et il présente sur les autres réactifs organiques l'avantage de s'éliminer facilement du filtrat, permettant la recherche des autres métaux.

Réactif : La thionalide est utilisée sous forme de solution alcoolique ou acétique à 1 %.

Réaction du milieu : Les auteurs ont étudié l'action du réactif sur l'antimoine et les ions voisins dans différents milieux :

Acide minéral.

Alcalin et tartrique.

Tartrique et cyanuré.

Alcalin, tartrique et cyanuré.

Les plus favorables à l'antimoine sont le premier, et mieux encore le troisième.

Technique : La réaction s'effectue en tube à essais. A 5 cc. de solution d'antimoine, on ajoute 0 cc. 5 de solution de carbonate de sodium 2 N, plus 5 cc. de solution saturée de tartrate d'ammonium contenant une solution de cyanure de potassium à 10 %, plus une ou trois gouttes du réactif. L'antimoine forme un précipité blanc. Il est nécessaire de faire un essai comparatif à blanc (en milieu acide on ajoute 0 cc. 5 d'acide minéral 2 N).

Sensibilité :

En milieu acide C. L. = 1 : 40.000.000

En milieu tartrique et cyanuré. C. L. = 1 : 20.000.000

Spécificité : 1° en milieu acide minéral : Sb, As, Hg, donnent des précipités blancs. De nombreux cations forment des précipités jaunes.

2° En milieu tartrique et cyanuré : Sb, Sn : précipités blancs. De nombreux cations (Au, Hg, Tl, Pb, Bi) : précipités jaunes.

L'étain est complexé par l'acide phosphorique qui empêche sa précipitation.

Dosage : La réaction donne lieu à quatre types de dosages :

1° pondéralement : calcination et pesée du précipité séché à 105° ;

2° volumétriquement :

a) iodométriquement : le complexe est décomposé par l'alcool amylique sulfurique. Le titrage se fait par une solution d'iode en présence d'amidon ;

b) méthode de filtration : jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trouble par addition de réactif.

3° colorimétriquement : ce dosage repose sur l'action réductrice de la composante organique du complexe métallique sur l'acide phosphomolybdique, avec formation de bleu de molybdène, dont l'intensité de coloration est comparée à celle d'une solution étalon ;

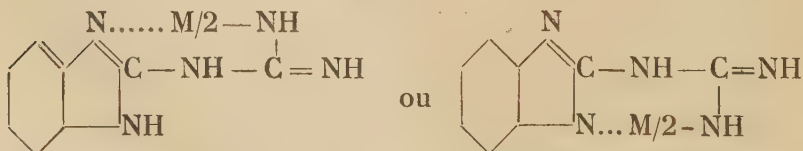
4° néphélométriquement : le trouble formé est comparé à celui donné par un étalon.

Conclusion : Cette réaction n'est nullement spécifique.

c) *La substitution est faite sur un NH.*

O. Phénylènebiguanide :

Ce réactif fut proposé par J. Dubsky, A. Langer et M. Stronad, en 1938 (33). Une solution saturée d'o. phénylènebiguanide agit sur les solutions antimonieuses en produisant une coloration rose, due à un complexe du type



Des réactions de coloration analogues sont données par : Ag, Hg^{II}, Cu^{II}, Bi, Zn.

La réaction n'est pas spécifique et sa sensibilité n'est pas indiquée.

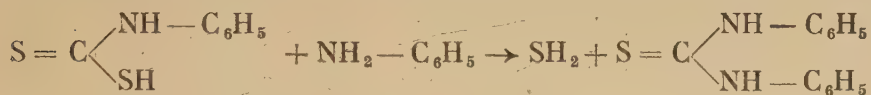
Thiodiphénylcarbazine.

La réaction fut proposée en 1924 par W. Parri (84).

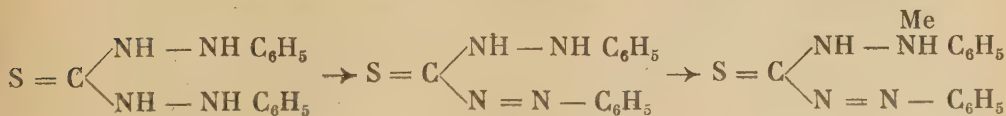
Principe : Les amines, en particulier aromatiques, sont combinées à la température ordinaire au sulfure de carbone, en donnant un thiosulfocarbamate d'amine, coloré en rose, très soluble dans l'eau, et donnant en milieu alcalin ou acide

des précipités de couleur variée, de la forme : $S = C \begin{cases} NH-R \\ S Me \end{cases}$

avec des solutions, même très diluées, de sels métalliques. Ces précipités, peu stables, se transforment à l'ébullition en thiourée substituée, avec perte de SH_2 , laissant ainsi se précipiter des sulfures métalliques :



La phénylhydrazine se comporte différemment. Elle réagit facilement à la température ordinaire avec le sulfure de carbone, mais la thiourée qui en résulte est une substance cristalline formée d'aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Ce composé précipite les métaux mais les colorations, fort semblables, ne sont plus dues aux sulfures, mais à la propriété de la phénylhydrazine d'avoir un atome d'hydrogène substituable par un métal, augmentant la mobilité du groupe voisin électro-négatif $S = C$. La thiodiphénylcarbazine a un pouvoir précipitant plus étendu et plus varié. On peut admettre la formation préliminaire d'une thiodiphénylcarbazonne dont le chromophore $N = N$ colore les sels métalliques obtenus par substitution d'un H à une autre molécule de phénylhydrazine :



Réactif : Solution alcoolique (60°, à 5 %, de thiodiphényl-carbazide.

Technique : Dans une solution diluée d'antimoine, on ajoute quelques gouttes du réactif. Il se développe une légère opalescence jaune. En présence d'acide chlorhydrique ou acétique il se forme un précipité jaune clair intense.

Sensibilité : elle n'est pas étudiée.

Spécificité : 1° de nombreux ions donnent des colorations variées avec ce réactif : Pb, Ag, As, Au, Hg, Bi, Cd, Cu, Al, Cr, Zn, Ca, Ba, Va, Ur, Th, Cs, Mo.

2° le réactif lui-même se colore légèrement avec les acides et les bases.

Conclusion : La réaction manque de spécificité, et sa sensibilité n'a pas été déterminée.

CONCLUSION

Il nous reste à comparer entre elles ces réactions nombreuses, mais bien inégales au point de vue analytique, et à en choisir un certain nombre, environ cinq ou six suivant le programme tracé par la « Commission des réactions et réactifs analytiques nouveaux de l'Union internationale de la Chimie » ; l'étude expérimentale de ces réactions fera l'objet de la deuxième partie de cet exposé. Dans le but de faciliter cette tâche et d'avoir une vue d'ensemble sur ces réactions nous les avons groupées en un tableau faisant ressortir les caractères les plus intéressants de ces réactifs : Valence de l'antimoine à laquelle ils s'appliquent, constitution du corps formé, réaction du milieu, mode opératoire (tube à essais, godet, papier filtre, microscopiquement) sensibilité, spécificité ou sélectivité et dosage s'il y a lieu.

Notre choix sera tout d'abord guidé par les deux facteurs les plus importants :

1° *spécificité ou sélectivité*. Il s'agit de trouver une réaction spécifique, c'est-à-dire une réaction ayant lieu seulement avec l'antimoine. Nous admettrons comme spécifique, un

réactif qui ne réagirait en même temps qu'avec des éléments ne se trouvant pas habituellement dans une analyse courante, ou avec des éléments faciles à éliminer (tel le fer qui sera facilement complexé). A défaut de spécificité, nous adopterons une réaction sélective c'est-à-dire négative avec les ions du même groupe analytique que l'antimoine, ou voisin de lui dans la classification périodique de Mendeleïeff.

2° *La sensibilité*, puisque un tel mode d'analyse doit permettre de caractériser de petites quantités d'antimoine de l'ordre du γ .

Secondairement, nous nous appliquerons à ce que les réactions choisies :

a) Ne s'appliquent pas toutes à la même valence de l'antimoine.

b) Soient réalisables suivant des modes opératoires différents : godet, papier filtre, microscopiquement.

Et à ce que le réactif soit de bonne conservation et peu coûteux, ce dernier point étant de beaucoup le moins important en raison des très petites quantités de réactif employées.

Enfin nous en dégagerons la possibilité d'application quantitative.

Afin que les réactions choisies répondent à de telles conditions nous éliminerons :

1° *parce qu'ils ne sont ni spécifiques ni sensibles*, les réactifs suivants :

iodure de potassium ou acide iodhydrique, hydro-sulfite de sodium, certaines des bases organiques, l'ortho-phénylènebiguanide, la thiodiphénylcarbazide.

2° *parce qu'ils sont trop peu spécifiques* :

Les chlorures et iodures alcalins, la plupart des bases organiques, la thionalide.

3° *parce qu'il est trop peu sensible* :

le peroxyde de sodium. Nous avons d'abord pensé retenir ce réactif à cause de sa spécificité, mais

Type de réaction		Réactif	Valence de Sb	Milieu	Caractères et constitution du corps formé	
Formation d'iodure antimonieux		Iode ou acide iodhydrique (IK + ClH)	III	Acide	Précipité rouge vermillon I ₃ Sb	
Oxydation	Sb oxydé	Peroxyde de sodium solide ou H ₂ O ₂ + HONa	III-V	Alcalin	Pyroantimoniate de sodium Pp. blanc cristallin	
		Thiosulfate de sodium	III-V	Neutre	Oxysulfure de Sb Pp. rouge vermillon	
	Sb oxydant	Rhodamine B » + Cl ₂ Hg.	V III oxydé par NO ₂ Na Sb H ₃	Acide	Réaction d'oxydation Coloration violette Pp. rouge cristallin..	
Réduction	Sb réduit	Hydrosulfite de sodium	III	Neutre	Précipité noir Sb métallique à chaud	
	Sb réducteur	Acide phosphomolybdique	III	Acide	Bleu de Molybdène Soluble dans l'alcool amylique	
Formation de complexes	Minéraux	Chl. et iodur. alcalins Cs - Rb	III	Acide	Précipité cristallin Incolore ou jaune Chl. ou iod. complexes	
		Na.....			Alcalins et Sb.....	
		Chloraurate Cl ₃ Au + IK	III	Alcalin	Chloraurate de Sb rose	
		Mercuriiodure de K (Nessler)	Sb H ₃		Mercuriiodure de Sb brun noir	
	Sels doubles ou complexes de bases	Bases organiques (alcaloïdes, etc.)	III	Acide	Sels doubles ou complexes de base et Sb	
		Antipyrine..... Pyridine.....			Iodostibinate jaune.. idem	
	Substitution à H de ... (et valences résiduelles)	OH	Pyrogallol ou Pyrocatechine Sol. conc. ou solide	III émétique	Acide minéral peu conc.	Précipité cristallin
			Méthyl 9. trihydroxy-2.3 7. fluorone 6 Sol. alcoolique à 1 %	III V	Ph-4	Précipité rouge
		SH	Thionalide	III	Acide CNK tartrique	Précipité blanc
			O. Phénylènebiguanide	III		Coloration rose
		NH	Thiodiphénylcarbazine			Opalescence jaune

Technique	Sensibilité	Spécificité		Dosage
		Même réaction donnée par	réaction génée par	
Tube à essais.... Microscopiquement	Non étudiée qq. 1/10 mg.	As - Sn - Bi (Solubilités et caract. micros. différents)	Pb-Hg-Fe	Volumétrique à l'iode
Tube à essais Microscopiquement	1 mg.	Mg - alcalino-terreux		
Tube à essais..... Verre de montre	1 : 250.000	Sn $\rightarrow$ Pp. blanc hydro- xyde	C	
Tube à essais..... Godet.....	0 γ 5, 1 : 10.000.000 0 γ 5, 1 : 100.000	Hg - Mo - Bi - Te - Au - oxydants	Excès d'o- xydants	
Microscopiquement	1 γ			
Tube à essais	Non déterminée	As (différence solubi- lité dans ClO Na)		
Tube à essais..... Papier filtre.....	1 : 1.250.000 1 : 250.000	Réducteurs Sn ne gêne pas : Sn ^{IV}		
Microscopiquement	0 γ 1 1 : 100.000	Ag - Pb - Hg - Tl - As (conc) Sn - Au - Bi - Mn - Ni - Co - Mg - Ca - Ce		
.....	0 γ 5.....	Sn : cristaux diff.		
	10 γ -1 : 100.000			
Papier filtre	Non déterminée	Hg - As	SH ₂	
Tube à essais Godet		Nombreux ions des groupes II et III		
Papier filtre	1 : 40.000			
Microscopiquement	1 : 155.00			Colorimétrique
Tube à essais Microscopiquement	23 γ - 1 : 217.400	Bi - Ti - Ce	Fe - Os	Pondéral
Tube à essais Godet.....	0 γ 2 - 1 : 10.000.000	pH - 4 : Ti ^{III} - Cr ^{II} - Ce ^{IV} - Ge ^{IV} - V - Mo - W ^{III} - U	Fe - Os -	Pondéral
Papier filtre.....	0 γ 8 - 1 : 1.000.000	pH 6 : Sn - As - Bi - Tl - Hg - Pb -		
Papier gélatiné....	0 γ 5 - 1 : 100.000			
Tube à essais	1 : 40.000.000	As - Sn - nomb. cations gr III		Pondéral, volu- métr. orim.
	1 : 20.000.000	Sn - nb cations gr III		néphél.
		Ag - Hg ^{II} - Cu ^I - Bi - Zn		
Tube à essais		Nombreux ions		

à la limite de perceptibilité de cette réaction les cristaux observés ne sont plus les cristaux typiques en forme de lentilles, mais des hexagones non caractéristiques ce qui diminue encore la sensibilité.

Il reste donc les réactifs que nous avons pensé être les plus satisfaisants et que nous avons retenus. Ce sont :

1° *Thiosulfate de sodium* : ce réactif est sensible et sinon spécifique, du moins sélectif, son emploi n'ayant été envisagé qu'après séparation des sulfures.

2° *Rhodamine B* : réaction élégante, extrêmement sensible, spécifique vis-à-vis des cations mais pourtant irréalisable en liqueur primitive à cause de l'action des anions oxydants sur ce réactif.

3° *Antipyrine et pyridine* : Ce sont les seules bases organiques que nous retiendrons, bien que leur spécificité soit presque nulle, la première parce que c'est un réactif simple, de bonne conservation et qui permet la distinction entre l'étain et l'antimoine, la seconde parce qu'elle donne lieu à un dosage volumétrique. Toutes deux sont suffisamment sensibles.

4° *Pyrogallol* : Réactif sensible, dont la spécificité est presque absolue puisque pratiquement seul le bismuth réagit.

5° *Méthyl 9. trihydroxy 2. 3. 7. fluorone 6* : Belle réaction, extrêmement sensible et qui n'est donnée, à pH4, que par des ions peu courants en analyse. Ce réactif présente pourtant l'inconvénient de ne pas être commercial, mais sa préparation est facilement réalisable.

A ces réactions, nous en ajouterons encore deux autres qui ne sont pas aussi satisfaisantes mais qui méritent peut-être malgré tout une étude plus approfondie. Ce sont :

6° *Acide phosphomolybdique* : Réactif peu spécifique puisque la même coloration sera donnée par tous les réducteurs, mais c'est une réaction qui ne manque pas d'élégance, sensible, et qui est sélective dans le groupe II, puisqu'à ce stade de l'analyse l'étain est sous sa forme stannique.

7° *Chlorure de sodium* : qui, d'après les auteurs, réagirait uniquement avec l'antimoine et l'étain en donnant des cristaux très facilement différenciables. Il reste cependant à vérifier si les cristaux seront toujours identiques en changeant les conditions de l'expérience, notamment en introduisant d'autres ions.

Si nous groupons les réactions choisies :

Oxydation	{	<i>Thiosulfate de Sodium</i>	$Sb^{III \text{ ou } V} \rightarrow S_2 O_3 Na_2$ vermillon tube à essais - verre de montre 4γ 1 : 250.000 Sn (conc.) — Cu
		<i>Rhodamine B</i>	$Sb^V \rightarrow$ coloration violette godet 0γ5 — 1 : 100.000 Hg, Bi, oxydants
Réduction	{	<i>Acide phosphomolybdique</i>	$Sb^{III} \rightarrow$ bleu de molybdène papier filtre 0γ2 — 1 : 250.000 Réducteurs
		<i>Chlorure de Sodium</i>	$Sb^{III} \rightarrow$ cristaux carac. : chlor. double Na Sb microscopiquement 60γ Sn
Complexes	{	<i>Antipyrine + IK</i> ou <i>Pyridine + IK</i>	$Sb^{III} \rightarrow$ complexe Sb^{III} : jaune Sb^V : brun papier filtre 1 : 40.000 et 1 : 200.000 nb-ions Dosage
		<i>Pyrogallol</i> ou <i>Pyrocatéchine</i>	Sb^{III} ou émétique $\rightarrow$ complexe interne incolore microscopiquement 23γ et 1 : 217.400 Bi Dosage
		<i>Méthyl 9 trihydroxy 2. 3. 7. fluorone 6</i>	Sb^{III} ou $V \rightarrow$ Pp rouge orangé papier filtre-godet 0γ2 — 1 : 10.000.000 Ge, Ce, Fe 0γ5 1 : 100.000

nous constatons, que non seulement, ces réactions répondent dans l'ensemble aux conditions de spécificité et de sensibilité exigées, mais encore que toutes les valences de l'antimoine sont représentées : deux réactions conviennent aussi bien à l'antimoine au minimum ou au maximum, quatre sont réalisables avec Sb^{III} et même avec l'émétique, une avec Sb^{V} ; qu'il y a une bonne répartition quant au type de réaction : deux sont des réactions d'oxydation (l'antimoine étant oxydé dans l'une, et au contraire l'oxydant dans l'autre) l'une est une réaction de réduction et quatre sont dues à la formation de complexes (l'un minéral, les trois autres organiques, avec un sel double et deux complexes internes). La diversité se retrouve encore quand on envisage le mode opératoire : deux sont microscopiques, trois effectuées sur papier filtre, deux sur godets et une sur verre de montre. Enfin deux de ces réactions peuvent être appliquées quantitativement, l'une pondéralement, l'autre colorimétriquement.

L'étude de ces réactions que nous allons poursuivre expérimentalement au laboratoire, en complétant certains points non étudiés, en cherchant à les améliorer, nous permettra de faire un choix définitif et peut-être d'adjoindre, à ces réactifs, des composés voisins susceptibles de donner des réactions plus satisfaisantes.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Étude expérimentale des stilliréactions choisies de l'antimoine.

Avant d'entreprendre l'étude de chacune de ces réactions, il est nécessaire de fixer une fois pour toutes :

- Le plan général adopté pour cette étude.
- Les conditions précises dans lesquelles ce travail fut poursuivi.
- La nature des réactifs généraux utilisés.

Plan : Pour chaque réaction nous avons étudié les points suivants :

- Le réactif (nature, formule, modifications possibles).
- Etude qualitative de la réaction :
 - mode opératoire (tube, godet, papier filtre, microscope),
 - valence de l'antimoine à laquelle elle s'applique,
 - pH auquel elle est réalisable,
 - modifications susceptibles d'être apportées à la technique.
- Etude de la sensibilité.
- Etude de la spécificité :
 - action du réactif sur les principaux ions et en différents milieux (acide, neutre, alcalin),

— modifications apportées à la réaction de l'antimoine par la présence d'autres ions ne réagissant pas au pH de réaction de l'antimoine.

— Possibilités d'applications à un dosage quantitatif, le cas échéant.

Pour certains de ces points ou pour divers réactifs, notre étude n'est qu'une simple vérification de résultats déjà publiés par différents auteurs ; pour d'autres au contraire, nous avons déterminé certaines données qui n'avaient pas été précisées jusqu'ici ou dont l'étude nous a semblé incomplète.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE GÉNÉRALE ET MATÉRIEL UTILISÉ

Nous rappelons que nous avons opéré en nous conformant aux recommandations des promoteurs de la méthode d'analyse au moyen des stilliréactions, qui sont rappelées dans les traités de Van Nieuwenburg (106) et R. Delaby et J. A. Gautier (26) et que nous avons utilisé le matériel préconisé par les mêmes auteurs.

Spécifions simplement que les réactions réalisables sur papier filtre ont été effectuées sur filtres Durieux n° 124 ou 149. Les colorations observées sont définies d'après le n° correspondant du code des couleurs (95).

Ex. : violet [c. c. 648].

Signe qu'il ne faut pas confondre avec le suivant (000) réservé depuis le début de cet exposé à l'index bibliographique.

Enfin comme indicateur de pH nous avons utilisé le papier indicateur universel de Prolabo donnant les pH de 1 à 10 par unité. Cette méthode ne donne pas une mesure très précise du pH mais une approximation suffisante pour déterminer le milieu nécessaire à la réalisation de la réaction.

Réactifs :

1° *Antimoine*. Nous avons étudié l'action des réactifs choisis sur l'antimoine à ses divers états : trivalent, pentavalent, sous forme de complexe. Les matières premières employées sont :

- Sb^{III} : Trichlorure d'antimoine Analar B. D. H.
- Sb^{V} : Pentachlorure d'antimoine B. D. H.
- complexe : émétique : Antimonio tartrate de potassium Analar B. D. H.

Nous avons vérifié que ces produits répondaient aux essais de pureté exigés par « Analar Standards for Laboratory chemical » et nous les avons utilisés sous forme de solutions préparées de la manière suivante :

Trichlorure d'antimoine et émétique : Nous avons dosé l'antimoine dans ces corps par la méthode volumétrique à l'iode préconisée par Analar Standards for Laboratory chemical.

Trichlorure d'antimoine = 99,98 % de Sb.

Émétique = 99 % de Sb.

et nous avons calculé les quantités de trichlorure d'Antimoine et d'émétique nécessaires pour obtenir des solutions mères à 1 gr. $\%$ cc. (1 cc. = 1 mg. de Sb et 1 goutte = 50 γ).

$$\text{Trichlorure d'antimoine : } \frac{228,13 \times 99,98}{121,76 \times 100} = 1 \text{ gr. 955.}$$

$$\text{Émétique anhydre : } \frac{324,90 \times 99}{121,76 \times 100} = 2 \text{ gr. 641.}$$

Pour la solution de trichlorure d'antimoine nous avons ajouté la quantité d'acide chlorhydrique juste nécessaire pour empêcher l'hydrolyse du sel d'antimoine (solution sensiblement 2 N).

Pour tous les essais qualitatifs nous avons employé ces solutions mères et pour l'étude des sensibilités nous les avons diluées suivant les besoins.

Pentachlorure d'antimoine : Les difficultés de manipula-

tions de ce corps nous obligèrent à procéder différemment. Nous avons préparé une solution chlorhydrique quelconque de pentachlorure d'antimoine dans laquelle nous avons dosé pondéralement Sb à l'état de trisulfure d'après la technique de Wortmann et Metzel (105). Notre solution contenait 0 gr. 236 ‰ cc. de Sb (1 cc. = 0 mg. 236 et 1 goutte = 1 γ 8). Nous avons ajusté notre solution de façon à ce que 1 goutte contienne 1 γ de Sb et dilué cette solution suivant les besoins.

2° *Réactifs spéciaux* : leur formule sera donnée avec chaque réaction.

3° *Principaux ions employés pour l'étude de la spécificité.* — Nous avons employé les principaux ions se rencontrant dans une analyse du type courant, auxquels nous avons ajouté quelques ions plus rares susceptibles de réagir comme l'antimoine, sous forme de solutions aqueuses et, pour les cations donnant des précipités d'hydrolyse sous forme de solutions chlorhydriques. La concentration de ces solutions ioniques adoptée fut 0,1 M. Les poids atomiques extrêmes des ions considérés étant 23 (Na) et 238 (U), le poids atomique moyen est environ 100, ce qui correspond à 10 gr. ‰ pour une solution 0,1 M.

Soit 1 cc. = 10 mgr. et 1 goutte 500 γ.

Les limites extrêmes des concentrations des solutions, par goutte, seront donc environ 200 à 1000 γ.

Les sels employés sont :

cations : le plus souvent les chlorures ou nitrates, rarement les sulfates.

anions : sels alcalins (Na ou K).

A. Réaction au thiosulfate de sodium.

C'est une réaction d'oxydation due à la formation d'un précipité rouge vermillon d'oxysulfure d'antimoine, par action de thiosulfate de sodium sur l'antimoine tri ou pentavalent.

Réactif : Nous avons employé une solution de thiosulfate

de sodium pur à 12 gr. % cc. Une telle concentration est sensiblement égale à celle de 0,5 N préconisée par les auteurs.

Etude qualitative de la réaction : La réaction est effectuée en milieu légèrement acide et à chaud.

1° Mode opératoire :

a) en tube à essais : 1 cc. de solution d'antimoine en milieu chlorhydrique est additionné de I ou II gouttes du réactif et chauffé pendant 1 minute. Il apparaît d'abord un louche blanc, puis jaunâtre, devenant de plus en plus orangé et finalement un précipité rouge vermillon [cc. 168]. I ou II gouttes de réactif sont suffisantes car un excès entraîne une précipitation de soufre gênant l'apparition du précipité d'oxysulfure. Quand le précipité commence à se former, quelques gouttes de réactif peuvent être ajoutées afin d'obtenir une précipitation totale.

b) sur verre de montre ou mieux sur capsule de porcelaine : Gutzeit effectuée la réaction sur verre de montre. Nous préférons employer une petite capsule de porcelaine sur laquelle la coloration produite est plus visible, surtout avec de faibles quantités d'antimoine. Nous déposons II gouttes de solution d'antimoine sur une petite capsule de porcelaine et nous ajoutons un cristal de thiosulfate de sodium ou mieux I goutte de solution et nous chauffons. Il apparaît un précipité ou une coloration rouge vermillon.

c) sur papier-filtre : nous avons essayé de réaliser la réaction en déposant sur du papier-filtre I goutte de réactif et I goutte de solution d'antimoine, mais il n'apparaît aucune coloration, la réaction ne s'effectuant qu'à chaud.

2° Valence de l'Antimoine : La réaction est applicable aussi bien à Sb^{III} et Sb^V qu'à l'émétique.

3° pH : le pH optimum de la réaction est pH 2, mais le précipité peut encore être obtenue jusqu'à pH 1.

Etude de la sensibilité : Nous avons obtenu les résultats suivants :

	<i>Tube à essais</i>	<i>Capsule</i>
Sb^{III}	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C L} = 4 \gamma \\ \text{P L} = 1 : 250.000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{P L} = 2 \gamma \\ \text{C L} = 1 : 25.000 \end{array} \right.$
Sb^{V}	$\left\{ \begin{array}{l} \text{P L} = 4 \gamma \\ \text{C L} = 1 : 250.000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{P L} = 2 \gamma \\ \text{C L} = 1 : 25.000 \end{array} \right.$
<i>Emétique</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{P L} = 4 \gamma \\ \text{C L} = 1 : 250.000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{P L} = 2 \gamma \\ \text{C L} = 1 : 25.000 \end{array} \right.$

En tube à essais ces nombres concordent avec ceux de Njegovan. Sur capsule la sensibilité n'avait pas été déterminée, mais nos résultats montrent que la P L est encore légèrement améliorée.

Etude de la spécificité : L'examen des deux tableaux suivants montre que la réaction n'est pas spécifique,

La plupart des cations et anions produisent en milieu acide et à pH 2 des précipitations de soufre qui n'entravent la réaction que si elles sont très abondantes par rapport au précipité d'oxysulfure d'antimoine.

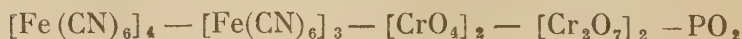
As forme un précipité jaune de sulfure.

Sn (à concentration élevée) et Cu donnent des précipités de sulfures gênants.

Enfin la réaction est complètement masquée par :

- a) des cations : Ag, Bi, Au, Pt, réduits à l'état métallique.
 Mo, réduit en bleu de molybdène,
 V donnant une coloration bleue.

b) des anions :



Réaction du thiosulfate de sodium avec les principaux cations.

Ions	pH < 1	pH 2	Neutre	Alcalin	Ions + Sb à pH 2
Ag	A fd : Précipité jaune orangé. A chaud : Ag. métallique	id.	id.	—	Réaction masquée par Ag.
Pb	A fd : pp. blanc	id.	id.	—	+
Hg ^I	Louche blanc : S.	id.	0	—	+
Tl	A fd : pp. blanc A chd : louche jau- nâtre	id.	Pp. blanc sol. à chaud	—	+
As ^{III}	Pp. jaune à chd	id.	id.	à chd, pp. noir	+
As ^V	Pp. de souf.	id.	0	0	+
Sn ^{II}	Pp. S. Conc : Pp. brun	id.	0	—	+
Sn ^{IV}	Pp. S. conc : Pp. brun	id.	0	—	+
Mo	A fd : bleu de Mo	id.	id.	0	0
W	Pp. S.	id.	0	0	+
V	Jaune → vert → bleu	id.	0	0	0
Hg ^{II}	A fd : pp. blanc	id.	id.	—	0
Bi	Pp. S.	Pp. brun-noir	id.	—	0
Cu ^I	Pp. brun-noir	id.	0	—	0
Cu ^{II}	0	Lég. louche bru- nâtre	Pp. brun-noir	—	0
Cd	Pp. S.	id.	0	—	+
Au	A chd. Pp. noir	id.	id.	—	0
Pt	A chd. Pp. noir	id.	id.	—	0
Fe ^{II}	Pp. S.	id.	Lég. louche jau- nâtre	—	+
Fe ^{III}	0	A froid, louche brun → jaune à chaud	id.	—	+
Cr	Pp. bleu-vert.	id.	0	—	+
Al	Pp. S.	id.	0	—	+
Ti	Pp. S.	id.	0	—	+
U	Pp. jaune	id.	id.	—	+
Ce	Pp. S.	id.	0	—	+
Ge	Pp. S.	id.	0	—	+
Zn	Pp. S.	id.	0	—	+
Mn	Pp. S.	id.	0	—	+
Ni	Pp. verdâtre : S.	id.	0	—	+
Co	Pp. rosâtre : S.	id.	0	—	+
Ca	Pp. S.	id.	0	—	+
Ba	Pp. S.	id.	0	—	+
Sr	Pp. S.	id.	0	—	+
Li	Pp. S.	id.	0	0	+
Mg	Pp. S.	id.	0	0	+
K	Pp. S.	id.	0	0	+
Na	Pp. S.	id.	0	0	+
Cs	Pp. S.	id.	0	0	+
NH ₄	Pp. S.	id.	0	0	+

Réactions du thiosulfate de sodium avec les principaux anions.

Ions	pH < 1	pH 2	Neutre	Alcalin	Ions + Sb pH2
F	Pp. S.	id.	0	0	+
Cl	Pp. S.	id.	0	0	+
ClO	Pp. S.	id.	0	0	+
ClO ₂	Pp. S.	id.	0	0	+
Cl O ₄	Pp. S.	id.	0	0	+
Br	Pp. S.	id.	0	0	+
I	Pp. S.	id.	0	0	+
S	Pp. S.	id.	Lég. pp.S.	0	Orangé → pp. rouge
S ₂ O ₄	Pp. S.	id.	0	0	+
SO ₃	Pp. S.	id.	0	0	+
SO ₄	Pp. S.	id.	0	0	+
S ₂ O ₇	Pp. S.	id.	0	0	+
NO ₃	Pp. S.	id.	0	0	+
NO ₂	Pp. S.	id.	0	0	+
PO ₃	Pp. S.	id.	0	0	Pp. roug. vermil. Pp. brun.
P O ₃	Pp. S.	id.	0	0	+
CO ₃	Pp. S.	id.	0	0	+
CN	Pp. S.	id.	0	0	+
[Fe (CN ₆)] ₄	Pp. S. → Pp. vert	id.	0	0	Pp. vert jaune
[Fe (CN ₆)] ₃	Pp. Bleu. prus.	id.	0	0	Pp. bleu prusse
SCN	Pp. S.	id.	0	0	+
SiO ₃	Pp. S.	id.	0	0	+
BO ₃	Pp. S.	id.	0	0	+
[Cr O ₄] ₃	Coloration verte	id.	0	0	Col. verte
[Cr ₂ O ₇] ₂	Coloration verte	id.	0	0	Col. verte
Mn. O ₄	Décol. et pp. S.	id.	Décol.	0	+ (ap. déco).
CH ₃ CO ₂ H	Pp. S.	id.	0	0	+
HCO ₂ H	Pp. S.	id.	0	0	+

La réaction ne peut donc pas être effectuée en liqueur primitive et doit être réalisée après la séparation systématique habituelle.

Conclusion : Le thiosulfate de sodium est un bon réactif de l'antimoine parce que la réaction peut être réalisée comme stilliréaction sur capsule de porcelaine et parce que la sensibilité est bonne. Cependant elle est masquée par trop d'ions pour permettre une caractérisation de l'antimoine en liqueur primitive. De plus, après traitement par l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium, la caractérisation de l'antimoine ne peut être effectuée directement sur

la solution obtenue, ce qui diminue beaucoup son intérêt. La technique qui nous paraît la meilleure est celle de Gutzeit et nous avons précisé que la réaction doit être effectuée à pH 2.

B. Réaction à la Rhodamine B.

Sb^v (ou Sbⁱⁱⁱ amené à cet état par oxydation à l'aide d'une trace de nitrite de sodium) produit avec la Rhodamine B une coloration violette vraisemblablement due à l'oxydation de cette matière colorante.

Réactif : Nous avons étudié cette réaction en nous servant :

1° De la Rhodamine B du Laboratoire B. D. H. qui est le chlorhydrate de diméthyl. m. aminophénolphthaléine.

2° De la Rhodamine B extra concentrée de la Société des Matières colorantes de Saint-Denis, de constitution semblable, mais dans laquelle les deux « méthyl » sont remplacés par deux « éthyl ».

Ces deux Rhodamines ont été employées sous forme de solution selon la formule de Van Nieuwenburg :

Rhodamine B.....	0 gr. 01
Eau distillée.....	50 cc.
Acide chlorhydrique (22-23°B).....	50 cc.
Chlorure de potassium pur....	q. s. pour saturer

Les résultats obtenus avec l'une ou l'autre Rhodamine ont toujours été identiques, par conséquent dans la suite de cet exposé nous ne spécifierons plus la provenance de la Rhodamine employée. La seule différence que nous ayons parfois observée est la plus grande sensibilité de la Rhodamine B. D. H. aux oxydants, en particulier au nitrite de sodium, la coloration violacée du témoin se produisant quelques secondes plus tôt avec ce produit qu'avec la Rhodamine de Saint-Denis. Ceci montre que le remplacement de CH₃ par C₂H₅ influe peu sur la réaction et que les deux Rhodamines peuvent être employées indifféremment.

Etude qualitative de la réaction :

1^o Mode opératoire :

a) En tube à essais : à 1 cc. de solution de trichlorure d'antimoine nous ajoutons un ou deux cristaux de nitrite de sodium pur et nous agitons. Après quelques secondes, quand le dégagement gazeux est terminé, nous ajoutons 1 goutte de la solution antimonique obtenue à 5 cc. de réactif. Il apparaît une coloration violette [cc. 648] due à un précipité extrêmement ténu qui au bout d'un certain temps tombe au fond du tube.

b) Sur godet : une goutte de solution antimonieuse est traitée par une trace de nitrite de sodium, puis après quelques secondes, le dégagement gazeux étant terminé, une goutte de cette solution antimonique est mélangée à une goutte de solution de Rhodamine. La coloration orange [c. c. 176] de la Rhodamine vire au violet [c. c. 648]. Nous opérons comparativement à un témoin ne contenant pas d'antimoine et dont la couleur ne doit pas changer. Cependant après quelques minutes nous observons une légère coloration lilas [c. c. 650] du témoin qui s'accroît peu à peu et qui est due à l'oxydation de la Rhodamine par le nitrite de sodium. Avec une plus grande quantité de nitrite de sodium la coloration du témoin est plus foncée et presque instantanée. Il résulte de ceci que l'emploi d'un excès de nitrite de sodium lors de l'oxydation de Cl_3Sb en Cl_5Sb peut être une cause d'erreur.

Différents essais ont montré que le poids de nitrite de sodium employé pour obtenir une réaction nette varie de 0 mg. 5 à 1 mg., la moyenne étant de 0 mg. 8. Il ne faut en aucun cas dépasser la limite extrême de 1 mg. De plus, la coloration obtenue doit toujours être comparée à celle d'un témoin pour lequel on aura employé la même quantité de nitrite de sodium que pour l'essai.

c) Sur papier filtre : la réaction n'est pas réalisable sur papier filtre car même en l'absence d'antimoine nous avons toujours obtenu une coloration mauve due à l'extrême oxydabilité de la Rhodamine.

d) Microscopiquement : le précipité obtenu étant amorphe, l'étude microscopique de la réaction n'est pas à envisager.

2° *Valence de l'antimoine* : Nous avons vérifié que cette réaction est bien spécifique de l'ion Sb^{v} . En effet :

— La réaction effectuée directement sur la solution de trichlorure d'antimoine sans oxydation par le nitrite de sodium est négative.

— Par contre avec la solution de pentachlorure d'antimoine, elle est positive sans addition de nitrite de sodium.

Avec l'émétique la réaction est obtenue après action du nitrite de sodium en milieu chlorhydrique.

3° *pH* : dans les limites de solubilité de l'antimoine la réaction est indépendante du pH.

4° *Modifications susceptibles d'être apportées à la technique* :

Nous avons vu que le grand inconvénient de cette réaction est l'action du nitrite de sodium sur la Rhodamine. C'est pourquoi nous avons essayé d'y remédier en détruisant cet excès avant l'addition de la Rhodamine. Deux genres de méthodes s'offrent à nous pour opérer cette destruction :

- Des méthodes chimiques,
- Des méthodes physiques.

a) *Méthodes chimiques* : La destruction du nitrite de sodium peut se faire :

- par l'urée en milieu acétique employée sous forme :
 - d'une solution acétique d'urée à 1 gr. ‰ cc.,
 - d'un cristal d'urée additionné de 1 goutte d'acide acétique
- par l'azoture de sodium N_3Na en milieu chlorhydrique (26), l'azoture étant utilisé en solution à 2,5 $\%$ ou sous forme solide.

Aucune de ces deux méthodes ne nous a donné de résultats satisfaisants, car il est difficile de neutraliser exactement l'excès de nitrite de sodium. Où l'excès de nitrite n'est pas totalement détruit, où plus généralement on se trouve

en présence d'un excès d'urée ou d'azoture de sodium qui atténue la réaction de la Rhodamine. On obtient le plus souvent des colorations intermédiaires cyclamen [c. c. 716 ou 717.] moins franches.

b) *Méthodes physiques* : L'excès de nitrite de sodium est chassé par ébullition. Cette méthode s'est montrée satisfaisante, mais la nécessité de chauffer nous oblige à opérer, non plus sur la plaque à godets, mais sur une petite capsule de porcelaine. Une goutte de solution antimonieuse est déposée au fond de la capsule, additionnée d'un cristal de nitrite de sodium et chauffée à ébullition pour chasser l'excès de nitrite. Après refroidissement, on ajoute une goutte de solution de Rhodamine B. La coloration violette apparaît. Avec un témoin sans antimoine, on n'observe aucun changement de coloration de la Rhodamine, du moins pas avant 5 à 10 minutes.

Nous avons également pensé à changer l'agent oxydant. Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous :

Oxydants	Témoin	Antimoine
O_2H_2 { diluée à 10 vol.	0	0
{ concentrée à 100 vol.	0	ap.q.min.col.viol.fugace.
Persulfates	lég. col. violette	lég. coloration violette
Perborates	» » fugace	apr. qq. sec. col. violacée,
Cl O Na	décoloration	décoloration.
Cl ₂ Fe	color. rouille	col. rouil. violet. au bord
I en mil. alcalin	violet, brun, verdâtre	id.
Eau de brome	décoloration	décoloration.
N O ₃ H	0	lég. col. mauve [c. c. 650]
		décoloré par un excès.
N O ₃ K	0	col. violet. ap. qq. se-
	virage apr. plus. mi-	cond.
	nutes	
Mn O ₄ K sulfur.	verdâtre	verdâtre.

Réaction de la rhodamine B avec les principaux cations.

Ions	Acide	Neutre	Alcalin	Ions + Sb
Ag	Léger pp. blanc ClAg	id.	id.	+
Pb	Pp. blanc Cl ₂ Pb	id.	id.	+
Hg ^I	Pp. blanc Cl Hg	id.	id.	+
Tl	Pp. blanc Cl ₂ Tl	id.	id.	+
As ^{III}	0	0	0	+
As ^V	0	0	0	+
Sn ^{II}	0	0	0	+
Sn ^{IV}	0	0	0	+
Mo	Color. lilas	id.	id.	
W	Color. lilas	id.	id.	
V	0	0	0	+
Hg ^{II}	Color. lilas	id.	—	+
Bi	Color. violet pâle	0	—	+
Cu ^I	0	0	—	+
Cu ^{II}	0	0	—	+
Cd	0	0	0	+
Au	Color. violette	id.	id.	+
Pt	0	0	—	+
Fe ^{II}	0	0	—	+
Fe ^{III}	Conc. : col. orang.-brun	id.	—	0
Cr	0	0	—	+
Al	0	0	—	+
Ti	0	0	—	+
U	0	0	—	+
Ce	0	0	—	+
Ge	0	0	—	+
Zn	0	0	—	+
Mn	0	0	—	+
Ni	0	0	—	+
Co	0	0	—	+
Ca	0	0	—	+
Ba	0	0	—	+
Sr	0	0	—	+
Li	0	0	0	+
Mg	0	0	0	+
K	0	0	0	+
Na	0	0	0	+
Cs	0	0	0	+
NH ₄	0	0	0	+

Réaction de la Rhodamine B avec les principaux anions.

Ions	Acide	Neutre	Alcalin	Ions + Sb
F	0	0	0	+
Cl	0	0	0	+
ClO	Décoloration	id.	id.	Atténue la réaction
ClO ₂	Décoloration	id.	id.	Atténue la réaction
ClO ₃	Décoloration	id.	id.	Atténue la réaction
Br	Décoloration	0	Décoloration	Conc: attén. la réact.
I	Color. brune	0	Color. brune	Color. brune
S	0	0	0	+
S ₂ O ₄	0	0	0	Réact. lég. atténuée
SO ₂	0	0	0	+
SO ₃	0	0	0	+
S ₂ O ₃	Color. violette	Légère color. mauve	id.	
S ₂ O ₇	Lég. color. violette	id.	id.	
NO ₂	Color. violette	id.	0	
NO ₃	0	0	0	+
PO ₂	0	0	0	+
PO ₃	0	0	0	+
PO ₄	0	0	0	+
CO ₂	0	0	0	+
CN	0	0	0	+
[Fe (CN) ₆] ₄	Color. orange	id.	id.	Brun-violet
[Fe (CN) ₆] ₃	Color. orange	id.	id.	Brun-violet
SCN	0	0	0	+
Si O ₂	0	0	0	+
BO ₂	0	0	0	+
[ClO ₄] ₃	Color. orange viol.	id.	id.	Brun-violet
[Cr ₂ O ₇] ₂	Color. violet-brun	id.	id.	Violet-brun
MnO ₄	Color brun verdâtre	id.	id.	Atténue la réaction
CH ₃ CO ₂ H	0	0	0	+
HCO ₂ H	0	0	0	+

Ces résultats prouvent que, seul parmi ces oxydants, le nitrate de potassium est utilisable. Le témoin n'est pas coloré, ou tout au moins après un certain temps seulement. Par contre la réaction est lente et demande d'autant plus de temps que la solution d'antimoine est plus diluée. De plus la sensibilité de la réaction se trouve diminuée. Nous avons pensé que l'action oxydante du nitrate de potassium était peut-être due à des traces de nitrite, mais la recherche de ceux-ci, tant par la méthode du Codex à l'iodure de potassium que par le réactif hydrostrychnique de Deni-

gès (32) a été négative. L'emploi du nitrate de potassium nous paraît être à rejeter à cause de la lenteur de la réaction et surtout à cause de la diminution de la sensibilité. Le nitrite de sodium reste donc l'oxydant de choix, mais il est très important de ne pas en employer un trop grand excès, qu'il nous semble préférable d'éliminer par ébullition avant de faire agir la Rhodamine.

Etude de la sensibilité : Nos résultats confirment ceux de Feigl :

$$P L = 0,5$$

$$C L = 1 : 100.000.$$

Etude de la spécificité : L'étude des tableaux montre^a que :

1° une coloration semblable à celle de l'antimoine est donnée :

par des cations : Hg^{II} , Au, Bi (milieu acide) Mo, W.

par des anions : S_2O_3 — S_2O_7 — N_2O_3 — N_2O_5 .

2° La réaction de l'antimoine est gênée par le fer et par des anions à caractère oxydant, dont la coloration propre masque celle de l'antimoine :

$I - [Fe(CN)_6]_4 - [Fe(CN)_6]_3 - [CrO_4]_2 - [Cr_2O_7]_2 - MnO_4$;
ou au contraire qui agissent comme décolorants : ClO , ClO_3 , ClO_4 , Br.

3° Les cations du groupe I (Ag — Pb — Hg^I — Tl) produisent des précipités de chlorures qui ne gênent en rien la réaction de l'antimoine.

Nous constatons que ces résultats concordent avec ceux d'Eegriwe et de Grosset.

Dosage : Cette réaction ne se prête pas à un dosage colorimétrique pour deux raisons :

1° La coloration n'est pas immédiate et elle est sujette à des variations par oxydation à l'air.

2° Au bout d'un certain temps il y a précipitation du composé violet au fond du tube.

Conclusions : Il résulte de cette étude que nous pouvons considérer la Rhodamine B comme un bon réactif de l'anti-

moins à cause de la facilité, la rapidité, l'élégance d'exécution de la réaction et aussi à cause de sa très bonne sensibilité. Cependant cette réaction n'est pas sans inconvénients. D'une part l'extrême oxydabilité de la Rhodamine B par le nitrite de sodium rend son emploi délicat. Nous avons vu qu'il faut en éviter tout excès et même au besoin l'éliminer par ébullition. D'autre part la réaction n'est pas spécifique et par conséquent ne pourra pas être réalisée en liqueur primitive. Elle est cependant suffisamment sélective pour pouvoir être effectuée directement sur la solution de sulfures dans le sulfhydrate d'ammonium, tout au moins dans une analyse simple susceptible de ne contenir dans cette solution que As, Sb, Sn.

C. Réaction à l'acide phosphomolybdique.

C'est une réaction de réduction due à la formation de bleu de molybdène.

Réactif : Nous avons utilisé de l'acide phosphomolybdique que nous avons préparé d'après la méthode indiquée par Feigl et Neuber ou plus commodément de l'acide phosphomolybdique pur Rhone Poulenc sous forme solide ou sous forme de solution aqueuse à 5 %. Cette dernière forme, plus facile à manier, nous paraît la meilleure.

Etude qualitative de la réaction :

1^o Mode opératoire :

- a) en tube à essais : 1 cc. de solution antimonieuse est additionnée de quelques gouttes de solution d'acide phosphomolybdique et chauffée. Il apparaît une coloration bleue [c. c. 462-463] soluble dans l'alcool amylique.
- b) Sur godet : Nous avons essayé d'effectuer cette réaction sur godet mais à froid avec la même solution d'antimoine, nous n'avons obtenu qu'une très faible coloration bleuâtre.

Par contre, la réaction effectuée à chaud sur capsule de porcelaine est positive, 1 goutte de solution antimonieuse et 1 goutte de réactif sont déposées au fond d'une petite capsule de porcelaine et chauffée, il apparaît une coloration bleue.

c) Sur papier filtre: Sur un papier filtre imprégné du réactif on dépose 1 goutte de solution antimonieuse. Il se développe une coloration bleue [c. c. 465].

2° *Valence de l'antimoine*: La réaction est spécifique de l'ion Sb^{III} , elle est également donnée par l'émétique.

3° pH: la réaction a lieu de pH 1 à pH 6, mais en milieu acide plus concentré et en milieu alcalin, la coloration bleue n'apparaît pas.

Etude de la sensibilité:

Les chiffres trouvés s'appliquent aussi bien au trichlorure d'antimoine qu'à l'émétique:

Tubes à essais	{	P L = 1 γ
	{	C L = 1 : 1.000.000
Godet	{	P L = 5 γ
	{	C L = 1 : 10.000
Cap. de porcelaine	{	P L = 0 γ 05
	{	C L = 1 : 1.000.000
Papier filtre	{	P L = 0 γ 2
	{	C L = 1 : 250.000

Nous constatons qu'en tube à essais nos chiffres sont légèrement inférieurs à ceux de Feigl et Neuber (CL = 1 : 1.250.000 ce qui correspond à P L = 0 γ 8). Enfin ces résultats montrent que c'est sur papier filtre ou en capsule de porcelaine qu'il est préférable d'effectuer la réaction.

**Réactions de l'acide phosphomolybdique
avec les principaux cations.**

Ions	Ions seuls		Ions + Sb	
	capsule	papier filtre	capsule	papier filtre
Ag	0	0	+	+
Pb	Pp. blanc	0	+ (color. bleue et précipité blanc)	+
Hg ^I .	+ (faible)	A peine sensible		
Tl	Pp. jaunâtre	0	+ (color. bleue et pp. jaunâtre)	+
As ^{III}	+ (faible)	0		+
As ^V	0	0	+	+
Sn ^{II}	+	+		
Sn ^{IV}	0	0	+	+
Mo	0	0	+	+
W	0	0	+	+
V	Color. orange	Color. jaune orange	Col. orange	Color. orange
Hg ^{II}	0	0	+	+
Bi	0	0	+	+
Cu ^I	0	0	+	+
Cu ^{II}	0	0	+	+
Cd	0	0	+	+
Au	0	0	+	+
Pt	0	0	+	+
Fe ^{II}	+ (à froid)	+		
Fe ^{III}	0	0	0	0
Cr	0	0	+	+
Al	0	0	+	+
Ti	+	0		+
U	Précipité jaune	0	+ col. bleue et pp. jaune	+
Ce	0	0	+	+
Ge	0	0	+	+
Zn	0	0	+	+
Mn	0	0	+	+
Ni	0	0	+	+
Co	0	0	+	+
Ba	0	0	+	+
Sr	0	0	+	+
Ca	0	0	+	+
Mg	0	0	+	+
Li	0	0	+	+
K	0	0	+	+
Na	0	0	+	+
Cs	Précipité jaune	0	+ color. bleue et pp. jaune	+
NH ₄	Précipité jaune	0	+ color. bleue et pp. jaune	+

Réactions de l'acide phosphomolybdique avec les principaux anions.

Ions	Ions seuls		Ions + Sb	
	capsules	papier filtre	capsule	papier filtre
F	0	0	+	+
Cl	0	0	+	+
ClO	Décoloration	Décoloration	+	R. lég. atténuée
ClO ₃	0	0	+	+
ClO ₄	0	0	r. atténuée	R. atténuée
Br	0	0	+	+
I	Pp. jaune vert-bleu	Lég. bleu-vert		
S	+ (à froid)	+		
S ₂ O ₄	+ (à froid)	+		
SO ₃	+ (faible)	0		+
SO ₄	0	0	+	+
S ₂ O ₂	+ (à froid)	+ (faible)		
S ₂ O ₇	0	0	R. atténuée	R. atténuée
NO ₂	0	0	0	0
NO ₃	0	0	+	+
PO ₂	+ (à froid)	+	+	
PO ₃	+ (faible)	0		+
PO ₄	0	0	+	+
CO ₃	0	0	+	+
CN	+ (faible)	+ (très faible)		
[Fe(CN) ₆] ₄	+ (à froid)	+		
[Fe(CN) ₆] ₃	+ (faible)	0		+
SCN	+ (très faible)	0	+	+
SiO ₃	+ (faible)	0		+
BO ₃	0	0	+	+
[CrO ₄] ₂	0	0	0	0
[Cr ₂ O ₇] ₂	0	0	0	0
MnO ₄	0	0	0	0
CH ₃ CO ₂ H	+ (faible)	0		+
HCO ₂ H	+ (faible)	0		+

Etude de la spécificité : Il résulte de l'action des principaux ions sur l'acide phosphomolybdique que :

1^o la même réaction est donnée par de nombreux réducteurs : Hg^I As^{III} (à chaud seulement). Sn^{II} — Cu^I — Fe^{II} — S — S₂O₄ — SO₃ — S₂O₃ — PO₂ — PO₃ (à chaud seulement).

2° La réaction est parfois accompagnée de précipités jaunes ou blancs ne masquant pas la coloration bleue des sous-oxydes de molybdène : Pb, Tl, U, Cs, NH_4 .

3° La réaction est empêchée :

par V donnant une coloration rouge, par les oxydants qui empêchent la réduction en bleu de molybdène : $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{NO}_2 - [\text{Cr O}_4]_2 - [\text{Cr}_2 \text{O}_7]_2 - \text{Mn O}_4$, ou l'aténue simplement : $\text{ClO} - \text{ClO}_4 - \text{S}_2 \text{O}_7$.

Dosage : Cette réaction pourrait être appliquée à un dosage quantitatif puisque la formation de bleu de molybdène est la base de dosages classiques appliqués à d'autres corps que l'antimoine :

— Dosage colorimétrique.

— Oxydation du bleu de molybdène par le permanganate de potassium :

— Dosage volumétrique.

Conclusions : Cette réaction, élégante, très sensible, susceptible d'application quantitative, n'est guère susceptible d'être retenue parce qu'elle n'est pas spécifique, ni même sélective dans le groupe II, As^{III} donnant une très légère coloration bleue. Elle ne peut servir qu'à différencier Sb de Sn après séparation de ces deux ions puisqu'à ce stade de l'analyse Sn est à l'état tétravalent non réducteur, tandis que Sb est à l'état trivalent.

D. Réaction au chlorure de sodium.

Cette réaction est due à la formation d'un chlorure complexe de sodium et d'antimoine se présentant sous forme de cristaux caractéristiques.

Réactif : Nous avons employé le même réactif qu'Orthodesca et Ressay : une solution de chlorure de sodium à 17 gr. pour 1.000 cc.

Etude qualitative de la réaction : C'est une réaction micro-cristalline, que les auteurs réalisent en déposant une goutte de solution d'antimoine et une goutte de solution de chlorure de sodium sur une lame, et en examinant au microscope, les cristaux obtenus après évaporation. Ils obtiennent des cristaux en forme de croix, alors que l'étain dans les mêmes conditions forme des étoiles à 6 branches.

Nous n'avons pas toujours obtenu une différence aussi marquée entre les réactions de l'antimoine et de l'étain, mais le plus souvent un mélange des deux formes de cristaux et ceci aussi bien avec l'antimoine qu'avec l'étain. De plus, la nature des cristaux nous a semblé variable suivant les conditions expérimentales. C'est pourquoi il nous a paru nécessaire de reprendre l'étude de cette réaction dans des conditions strictement déterminées et d'examiner les cristaux obtenus en faisant successivement varier tous les facteurs susceptibles d'influer sur la réaction :

1° *Température de la réaction* : nous avons employé une goutte de solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine (100 γ) et une goutte de solution de chlorure de sodium (850 γ), que nous avons évaporées.

a) à froid : Trémies nombreuses, entières ou plus ou moins brisées, rares croix à quatre branches.

b) en chauffant modérément (jusqu'à formation de pelli-cule au bord de la goutte) :

Nombreuses étoiles, petites, à quatre et parfois six branches, non découpées.

Quelques étoiles plus grosses, à quatre ou six branches, découpées en feuille de fougère.

Trémies.

c) en chauffant fortement :

Peu de petites étoiles non découpées.

Nombreuses étoiles à quatre et six branches très découpées.

Trémies.

2° *Valence de l'antimoine* : La nature de l'antimoine

semble peu influencer sur la forme des cristaux. En opérant successivement avec des solutions chlorhydriques de trichlorure, de pentachlorure d'antimoine et d'émétique, et en évaporant en chauffant modérément nous avons obtenu dans les trois cas de nombreuses et petites étoiles à quatre et plus rarement six branches, non découpées, accompagnées de quelques étoiles plus grosses à branches, découpées et de trémies.

3° *pH* : ($\text{Cl}^3 \text{ Sb}$, évaporation par chauffage modéré),

en milieu alcalin neutre, et jusqu'à *pH* 3 nous n'avons pas obtenu de cristaux caractéristiques.

pH 3 : rares cristaux ;

pH 2 à 1 : nombreux cristaux à quatre branches, rares cristaux à six branches,

pH $\leq$ 1 : nombreux cristaux à quatre branches.

4° *Concentrations réciproques de l'antimoine et du chlorure de sodium* :

- a) une goutte de solution de trichlorure d'antimoine (50 γ) et une goutte de solution de chlorure de sodium (850 γ) : étoiles à quatre ou six branches non découpées avec quelques étoiles à quatre et six branches découpées ; trémies.
- b) dix gouttes de solution d'antimoine (1000 γ) et une goutte de solution de chlorure de sodium : presque exclusivement des étoiles à branches lisses et généralement à quatre branches ; pas de trémies.
- c) une goutte de solution de trichlorure d'antimoine et dix gouttes de solution de chlorure de sodium (8 mgr. 5) : très rares étoiles lisses et découpées ; nombreuses trémies.

Il résulte de ces observations que pour obtenir les cristaux typiques à quatre branches signalés par Orthodesca et Ressay, la réaction doit être effectuée dans des conditions bien déterminées : La valence de l'antimoine importe peu, mais :

- la concentration de l'antimoine doit être assez élevée par rapport à celle du chlorure de sodium.
- l'acidité du milieu doit être au moins égale à pH 1.
- l'évaporation ne devra être faite qu'en chauffant modérément jusqu'à formation d'une pellicule au bord de la goutte.

De plus, nous verrons plus loin, lors de l'étude de la spécificité, que l'étain ne fournit pas uniquement des étoiles à six branches, mais suivant les conditions expérimentales des mélanges de cristaux à quatre et six branches. Cette réaction n'est donc pas aussi spécifique de l'antimoine que l'ont décrite les auteurs (voir fig. 1).

Étude de la sensibilité : Comme Orthodesca et Ressy nous avons pu caractériser 60 et même 50 γ d'antimoine ce qui correspond à $CL = 1:20.000$ mais à cette concentration les étoiles à quatre branches spécifiques de l'antimoine sont rares et mélangées avec des étoiles à six branches. Avec des concentrations d'antimoine supérieures à 100 γ ($CL = 1:10.000$) on observe au contraire presque exclusivement les cristaux à quatre branches.

Étude de la spécificité : l'étain bi ou tétravalent fournit une réaction identique à celle de l'antimoine. Nous n'avons pas fait avec l'étain une étude aussi complète que celle de l'antimoine, cependant il est certain que cet élément ne fournit pas uniquement des étoiles à six branches mais le plus souvent un mélange des deux formes de cristaux.

De plus, avec de nombreux ions (Hg, Tl, As, Bi, Cd, Fe, Al, Cr, Ce, Ti, Mn, Ni, Co), nous retrouvons les gros cristaux à quatre et six branches profondément découpées en feuilles de fougère que nous avons déjà observés avec Sb et Sn. Or, on obtient souvent toute une série de formes intermédiaires entre les deux types de cristaux à branches entières ou découpées, et ceci peut aboutir à des confusions.

Conclusion : Cette réaction, peu sensible n'offrait d'intérêt qu'à cause de sa spécificité, mais nous venons de voir qu'elle est loin d'être totale et qu'en particulier des cris-

taux fort semblables peuvent être obtenus avec l'étain et l'antimoine.

E. Réaction à l'antipyrine en présence d'iodure de potassium.

Cette réaction est due à la formation d'un complexe : iodostibinate d'antipyrine, coloré en jaune, avec Sb^{III} ; ou d'un periodure d'antipyrine brun avec Sb^{V} .

Réactif : Caille et Viel ainsi que Gautier emploient le réactif suivant :

Antipyrine.....	1 gr.
Iodure de potassium	2 gr.
Eau distillée.....	q. s. 30 cc.

Korenmann se sert d'une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium et d'une solution aqueuse d'antipyrine.

Nous préférons utiliser le premier de ces réactifs : l'emploi d'une seule solution est plus pratique, d'autant plus que ce réactif est d'excellente conservation.

Etude qualitative de la réaction :

1^o Mode opératoire :

a) en tube à essais : 1 cc. de solution chlorhydrique d'antimoine trivalent est additionné de quelques gouttes du réactif de Caille et Viel. Il se forme un précipité jaune [c. c. 256.]

b) sur godet : à une goutte de solution antimonieuse, on ajoute une goutte du réactif. On observe le même précipité qu'en tube à essais.

c) sur papier filtre : on dépose une goutte de solution antimonieuse et une goutte du réactif, il apparaît une tache jaune [c. c. 256.]

2^o Valence de l'antimoine :

Les résultats précédents correspondent à Sb^{III} . Avec Sb^{V} , que l'on opère en tube à essais, sur godet ou sur papier

Réaction de l'antipyrine en présence de l'iodure de potassium avec les principaux cations.

Ions	Acide	Neutre	Alcalin	Ions + Sb
Ag	Pp. jaunâtre : IAg	id.	id.	
Pb	Pp. jaune : I ₂ Pb	id.	id.	
Hg ^I	Pp. jaune noirâtre	id.	id.	
Tl	Pp. jaune	id.	id.	
As ^{III}	0	0	0	+
As ^V	0	0	0	+
Sn ^{II}	0	Pp. blanc-jaunâtre	0	+
Sn ^{IV}	0	Pp. blanc-jaunâtre	0	+
Mo	Pp. blanc jaunâtre	0	0	Pp. à peine jaune
W	Pp. blanc	0	0	+
V	Pp. jaune	0	0	
Hg ^{II}	Pp. rouge orangé	id.	—	
Bi	Pp. orange	id.	—	
Cu ^I	Pp. brun	id.	—	
Cu ^{II}	Pp. brun	id.	—	
Cd	Pp. blanchâtre	id.	—	+
Au	Pp. brun	id.	—	
Pt	Pp. brun violet	id.	—	
Fe ^{II}	Pp. jaune-orange	id.	—	
Fe ^{III}	Pp. rouille	id.	—	
Cr	0	0	—	+
Al	0	0	—	+
Ti	0	0	—	+
U	Pp. jaune	id.	—	+
Ce	0	0	—	+
Ge	0	0	—	+
Zn	0	0	—	+
Mn	0	0	—	+
Ni	0	0	—	+
Co	0	0	—	+
Ba	0	0	—	+
Sr	0	0	—	+
Ca	0	0	—	+
Mg	0	0	0	+
Li	0	0	0	+
K	0	0	0	+
Na	0	0	0	+
Cs	0	0	0	+
NH ₄	0	0	0	+

filtre, on observe un précipité ou une coloration, non plus jaune, mais brun rouge [c. c. 696], que Bougault définit comme un periodure d'antipyrine. Si l'on opère suivant la technique de Gutzeit et Weibel (1 goutte de solution antimonique, V à X gouttes de solution de formol à 35 % et une goutte de réactif) Sb^v , est réduit en Sb^{III} par le formol et c'est le précipité jaune qui se forme.

Avec l'émétique en solution chlorhydrique on observe suivant le mode opératoire un précipité ou une tache jaune [c. c. 256], comme avec Sb^{III} .

3° pH :

En milieu alcalin, neutre et jusqu'à pH 3, la réaction est négative.

De pH 3 à pH 2 on obtient une faible coloration.

A partir de pH 2 et en milieu plus acide la réaction est positive. Il ne faut pourtant pas dépasser une acidité supérieure à 5 N, après laquelle il y a hydrolyse de l'antimoine.

Etude de la sensibilité :

1° Cl_3Sb , émétique, Cl_5Sb réduit en Cl_3Sb par le formol :

	<u>PL</u>	<u>CL</u>
Tube à essais	10 γ	1 : 100.000
Godet.....	1 γ	1 : 50.000
Papier filtre.....	2 γ	1 : 25.000

2° Cl_5Sb :

	<u>PL</u>	<u>CL</u>
Tube à essais.....	0 γ 2	1 : 5.000.000
Godet.....	0 γ 05	1 : 1.000.000
Papier filtre.....	9 γ 1	1 : 500.000

Korenmann indiquait $PL = 1 : 40.000$ et Caille et Viel $PL = 1 : 200.000$. Les autres auteurs n'ont pas déterminé la sensibilité. Cette diversité des résultats est probablement due aux conditions expérimentales différentes.

Réaction de l'antipyrine en présence d'iodure de potassium avec les principaux anions.

Ions	Acide	Neutre	Alcalin	Ions + Sb
F	0	0	0	+
Cl	0	0	0	+
ClO	Pp. jaune orange	Color. jaune fugace	0	
ClO ₃	0	0	0	+
ClO ₄	Color. jaune (I)	0	0	+
Br	Color. jaune (I)	0	0	+
S	0	0	0	+
S ₂ O ₄	0	0	0	0
SO ₃	0	0	0	+
SO ₄	0	0	0	+
S ₂ O ₃	0	0	0	0
S ₂ O ₇	Lég. color. jaune	0	0	+
NO ₂	Pp. brun	0	0	Pp. brun (Sb ^{III} → Sb ^V)
PO ₂	0	0	0	+
PO ₃	0	0	0	+
PO ₄	0	0	0	+
CO ₃	0	0	0	+
CN	0	0	0	+
[Fe (CN) ₆] ₄	Pp. blanc	0	0	Pp. brun (Sb ^{III} → Sb ^V)
[Fe (CN) ₆] ₃	Pp. blanc-jaune	0	0	Pp. brun
SCN	0	0	0	+
SiO ₃	0	0	0	+
BO ₂	0	0	?	+
[CrO ₄] ₂	Pp. brun	0	0	Pp. brun
[Cr ₂ O ₇] ₂	Pp. brun	0	0	Pp. brun
MnO ₄	Pp. brun-vert	0	Color.ver-dâtre	Pp. brun
CH ₃ CO ₂ H	0	0	0	+
HCO ₂ H	0	0	0	+

Etude de la spécificité :

1° Des précipités colorés sont obtenus avec un grand nombre de cations :

a) Ces précipités blancs ou jaunâtres ne masquent pas la coloration jaune due à l'antimoine : Ag, Sn, Mo, W, Cd.

b) Ces précipités sont jaunes ou bruns et masquent la réaction de l'antimoine : Pb, Tl, V, Hg, Bi, Cu, Au, Pt, Fe, U.

2° La réaction de l'antimoine n'a pas lieu en présence de S₂O₄ et S₂O₃.

3° Il y a dégagement d'iode en présence de ClO , ClO_4 , Br , S_2O_7 en milieu acide.

4° En présence d'oxydants Sb^{III} , est transformé en Sb et c'est la coloration brun rouge qui est observée. Inversement en présence de réducteur Sb^{V} est réduit en Sb^{III}

Sur papier filtre, il est possible d'obtenir la réaction de l'antimoine, même en présence d'ions donnant des colorations plus concentrées, grâce aux différences de vitesse de diffusion de ces ions. On obtient des auréoles concentriques de couleurs différentes. Ainsi avec un mélange de :

Sb et Bi : tache orange au centre et jaune au bord.

Sb et Pt — violette —

Sb et Hg — jaune-orange —

Sb et Au — brun-violet —

Cependant si cette séparation est possible en présence de deux ions, les zones sont peu nettes avec un mélange de plusieurs ions, ce qui diminue beaucoup l'intérêt de cette technique.

Dosage : Nous avons vu (page 31) que Clarke applique la réaction à la pyridine à un dosage colorimétrique. Cet auteur avant l'emploi de ce réactif, avait pensé utiliser l'antipyrine, en maintenant le précipité formé en solution colloïdale à l'aide de gomme arabique, mais il dut y renoncer parce que :

1° L'intensité de la coloration dépend de nombreux facteurs : quantité d'acide, volume de la solution, quantité de réactif ajouté, présence de sels neutres ;

2° La coloration change rapidement avec le temps ;

3° Il est très difficile d'obtenir une solution claire ;

4° Il y a absorption d'iode.

La première de ces raisons nous semble peu importante puisqu'il suffit d'opérer toujours dans les mêmes conditions pour que l'intensité de la coloration ne dépende que d'un seul facteur : la concentration de l'antimoine. Par contre, pour les trois autres points nous avons obtenu les mêmes

inconvenients que Clarke, c'est pourquoi nous avons renoncé à un tel mode de dosage de l'antimoine.

Conclusions : Cette réaction intéressante parce qu'elle peut-être réalisée aussi bien en godet que sur papier filtre et parce que la sensibilité est bonne, perd toute valeur à cause de sa spécificité nulle. Elle ne peut être effectuée qu'après séparation des sulfures solubles dans le sulfure d'ammonium.

F. — Réaction à la pyridine en présence d'iodure de potassium.

Comme la précédente, cette réaction est due à la formation d'un complexe coloré en jaune d'iodure d'antimoine et de pyridine.

Réactif : Korenmann emploie une solution aqueuse concentrée de pyridine et une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium. Clarke se sert d'une solution aqueuse de pyridine à 10 gr. % cc. et d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 20 gr. % cc. Nous préférons utiliser un seul réactif de formule identique au réactif de Caille et Viel pour l'antipyrine :

Pyridine pure redistillée.....	1 gr.
Iodure de potassium.....	2 gr.
Eau distillée.....	q. s. 30 cc.

ce réactif est de bonne conservation.

Etude qualitative de la réaction :

1° *Mode opératoire :* Cette réaction est effectuée exactement comme celle à l'antipyrine.

a) En tube à essais et en godet ; avec une solution antimonieuse en milieu chlorhydrique on obtient le louche blanc signalé par Korenmann, tandis qu'en milieu sulfurique au quart on obtient comme Clarke un précipité jaune [cc. 246 ou 256].

b) Sur papier filtre ; il apparaît une tache jaune [c.c. 246 ou 256,] mais elle vire très rapidement au bleu violet.

**Réaction de la pyridine en présence d'iodure de potassium
avec les principaux cations.**

ions	mil. ClH	mil. SO ₄ H ₂	Neutre	Alcalin	ions + Sb (SO ₄ H ₂)
Ag	Pp. blanc	Pp. blanc-rosé	Pp. blanc → lég. tr. jaunâtre	Pp. blanc → lég. tr. blanch.	+
Pb	Pp. jaune	Pp. jaune-orang.	Pp. jaune	0	+
Hg ^I	0	0	0	0	+
Tl	Pp. jaune pâle	Pp. jaune	Pp. jaune	Pp. jaune	+
As ^{III}	0	0	0	0	+
As ^V	0	0	0	0	+
Sn ^{II}	0	Pp. jaune pâle	Pp. jaune très pâle	—	+
Sn ^{IV}	0	très légère color. jaune	0	0	+
Mo	très légère color. verdâtre	id.	0	0	Pp. brun verdâtre
W	0	0	0	0	+
V	Pp. jaune	Pp. jaune	0	0	Pp. brun
Hg ^{II}	Pp. jaune → blanc	id.	id.	—	+
Bi	Pp. orange	Pp. brun	Pp. orange	—	
Cu ^I	Pp. brun	id.	id.	—	
Cu ^{II}	Pp. brun-noir	id.	id.	—	
Cd	0	0	0	0	+
Au	Pp. noir	id.	Pp. jaune-brun	—	
Pt	Pp. brun-noir	id.	id.	—	
Fe ^{II}	color. jaune	id.	id.	—	Pp. brun
Fe ^{III}	Pp. brun → sol. jaune-vert	id.	Pp. jaune	—	Pp. brun.
Cr	0	0	0	—	+
Al	0	0	0	—	+
Ti	0	0	0	—	+
U	0	lég. col. jaune	id.	—	+
Ce	0	0	0	—	+
Ge	0	0	0	—	+
Zn	0	0	0	—	+
Mn	0	0	0	—	+
Ni	0	0	0	—	+
Co	0	0	0	—	+
Ba	0	0	0	—	+
Sr	0	0	0	—	+
Ca	0	0	0	0	+
Mg	0	0	0	0	+
Li	0	0	0	0	+
K	0	0	0	0	+
Na	0	0	0	0	+
Cs	0	0	0	0	+
NH ₄	0	0	0	0	+

**Réaction de la pyridine en présence d'iodure de potassium
avec les principaux anions.**

Ions	Mil-HCl	Mil-SO ₄ H ₂	Neutre	Alcalin	Ions + Sb (SO ₄ H ₂)
F	0	0	0	0	+
Cl	0	0	0	0	+
ClO	Lég. col. jaune	id.	id.	0	Pp. jaune-br. excès color. jaune
ClO ₃	Col. jaune	id.	0	0	Pp. brun sol. dans excès
ClO ₄	0	0	0	0	+
Br	0	0	0	0	+
S	0	0	0	0	+
S ₂ O ₄	0	0	0	0	+
SO ₃	0	0	0	0	+
SO ₄	0	0	0	0	+
S ₂ O ₃	0	0	0	0	0 ou très atté- nué
S ₂ O ₇	0	0	0	0	+
NO ₂	Color. brune (I)	id.	0	0	Pp. brun noir
NO ₃	0	0	0	0	+
PO ₂	0	0	0	0	+
PO ₃	0	0	0	0	+
PO ₄	0	0	0	0	+
CO ₃	0	0	0	0	+
CN	0	0	0	0	+
[Fe (CN) ₆] ₄	0	0	0	0	+
[Fe (CN) ₆] ₃	Pp. brun noir	Pp. brun	0	0	Pp. brun noir
SCN	0	0	0	0	+
SiO ₃	0	0	0	0	+
BO ₃	0	0	0	0	+
[CrO ₄] ₂	Pp. brun	Pp. brun noir	0	0	Pp. brun
[Cr ₂ O ₇] ₂	Pp. brun	Pp. brun ver- dâtre	0	0	Pp. brun
MnO ₄	Pp. brun vert	id.	Pp. jaune brun	Color. verte	Pp. brun
CH ₃ CO ₂ H	0	0	0	0	+
HCO ₂ H	0	0	0	0	+

2° *Valence de l'antimoine* : Avec Sb^{III}, on obtient les résultats cités page 81 :

Avec Sb en milieu chlorhydrique ou sulfurique il se forme un précipité brun [c. c. 696] et il y a un abondant dégagement d'iode. Si Sb^V est préalablement réduit par le formol on observe la réaction de Sb^{III}.

L'émétique réagit exactement comme Sb^{III}, en milieu sulfurique.

3^o pH : en milieu alcalin, neutre et jusqu'à pH 3 : réaction négative.

de pH2 à pH3 (milieu chlorhydrique ou sulfurique) trouble blanc.

PH < 2 milieu sulfurique : précipité jaune,
pH < 2 milieu chlorhydrique : louche blanc.

Si l'acidité est supérieure à 5 N, il y a un abondant dégagement d'iode.

En résumé, la réaction nécessite un milieu sulfurique nettement acide. Elle est réalisable en godet mais pas sur papier filtre.

Etude de la sensibilité.

1^o Cl₃ Sb, émétique, Cl₅ Sb après réduction par le formol :

	<u>PL</u>	<u>CL</u>
Tube à essais	20 γ	1 : 50.000
Godet.....	3 γ	1 : 16.600

2^o Cl₅ Sb :

	<u>PL</u>	<u>CL</u>
Tube à essais	0 γ 1	1 : 10.000.000
Godet.....	0 γ 05	1 : 1.000.000

Ces chiffres ne peuvent être comparés à ceux de Korenmann : CL = 1 : 155.000, puisque cet auteur a opéré en milieu chlorhydrique.

Etude de la spécificité.

1^o des précipités colorés sont donnés en milieu sulfurique par de nombreux cations : a) précipités faiblement colorés ne masquant pas la réaction de l'antimoine : Ag, Sn, Hg^{II}, U.

b) précipités fortement colorés masquant la réaction de l'antimoine : Pb, Tl, Mo, V, Bi, Cu, Au, Pt, Fe.

2^o En présence d'oxydants on obtient la coloration brune due à Sb^V et non plus le précipité jaune spécifique de Sb^{III}.

Dosage : Nous avons vu que cette réaction fut appliquée par Clarke à un dosage colorimétrique, le précipité jaune étant maintenu en solution par de la gomme arabique. Cette solution est beaucoup plus stable que celle obtenue avec l'antipyrine.

Conclusions : Cette réaction offre sur celle à l'antipyrine l'avantage de permettre un dosage colorimétrique, mais qualitativement elle est beaucoup moins intéressante. Elle n'est pas plus spécifique, par contre elle est difficilement réalisable sur papier filtre et la sensibilité est beaucoup moins bonne.

G. — Réaction au pyrogallol.

En milieu acide, le pyrogallol forme avec l'antimoine trivalent un précipité micro-cristallin dû à un complexe interne. La même réaction a lieu avec la pyrocatechine, mais avec ce corps nous n'avons obtenu que très difficilement les cristaux caractéristiques, la réaction ne s'appliquant qu'à des quantités d'antimoine supérieures à celles envisagées pour les stilliréactions. Nous bornerons notre étude à celle du pyrogallol.

Réactif : Nous avons employé du pyrogallol pur bisublimé Rhône Poulenc sous sa forme solide (réaction microscopique) ou sous forme de solution aqueuse à 10 gr. % cc.

Feigl, indiquait l'emploi d'une solution aqueuse concentrée; Cause et Bayer, d'une solution à 10 gr. % cc. et Blancpain, d'une solution à 1 gr. % cc. Après l'essai de ces différentes concentrations c'est la solution à 10 gr. % cc. qui nous a paru préférable.

Etude qualitative de la réaction :

1^o Mode opératoire :

a) *En tube à essais*, 1 cc. de solution chlorhydrique N/10 de trichlorure d'antimoine est additionné de 1 cc. de solution de pyrogallol à 10 %. Après quelques minutes, il se forme un précipité microcristallin, incolore et moiré, qui devient

de plus en plus abondant et dont les cristaux peuvent être examinés au microscope.

b) *Sur godet* : sur la partie noire de la plaque à godets on dépose une goutte de solution antimonieuse et une goutte du réactif ; après quelques minutes et en agitant il apparaît un précipité cristallin moiré.

c) *Microscopiquement* : sur une lame on porte une goutte de la même solution d'antimoine et une goutte du réactif ou mieux quelques aiguilles de pyrogallol solide. On laisse au repos quelques minutes pour laisser le complexe se former puis on évapore en chauffant très légèrement et on examine au microscope. On observe :

— des cristaux angulaires en forme de fer de lance à une extrémité, de la combinaison pyrogallol-antimoine (voir figures II et III) ;

— de longues aiguilles de pyrogallol non combiné.

2° *Valence de l'antimoine* : La réaction est positive avec Sb^{III} et avec l'émétique. Avec Sb^V , elle est négative.

3° *pH* : la réaction nécessite un milieu nettement acide ; cependant en milieu acide trop concentré, le précipité cristallin est soluble. Nous avons précisé les limites dans lesquelles la réaction a lieu. Elle peut être effectuée si l'acidité est comprise entre N/50 et N/5 ; mais à ces limites les cristaux sont rares. L'optimum de la réaction a lieu pour une acidité comprise entre N/20 et N/10. Cette très faible marge rend la réaction assez délicate à réaliser.

Etude de la sensibilité : Les chiffres trouvés s'appliquent au trichlorure d'antimoine et à l'émétique :

	PL	CL
En tube à essais	0 mg. 2	1 : 5.000
En godet.	5 γ	1 : 10.000
Microscopiquement ..	5 γ	1 : 10.000

Etude de la spécificité :

1° Signalons tout d'abord la coloration brune produite par le pyrogallol en milieu alcalin.

2° Des réactions de précipitation ou de coloration sont produites avec plusieurs ions :

a) coloration : W, Fe (fonction phénol) ferro et ferricyanures.

b) précipitation : Mo, V (précipité noir), Bi (précipité jaune clair en milieu neutre seulement), Ti (précipité variant du jaune au brun rouge selon le milieu), NO_2 (précipité brun rouge), Cr O_4 et $\text{Cr}_2 \text{O}_7$ (précipité brun).

Seuls les précipités dus au bismuth et au titane sont cristallins et caractérisables microscopiquement (voir figures IV et V).

Avec le bismuth, on observe de grandes plaques hexagonales et quelques plaques rectangulaires.

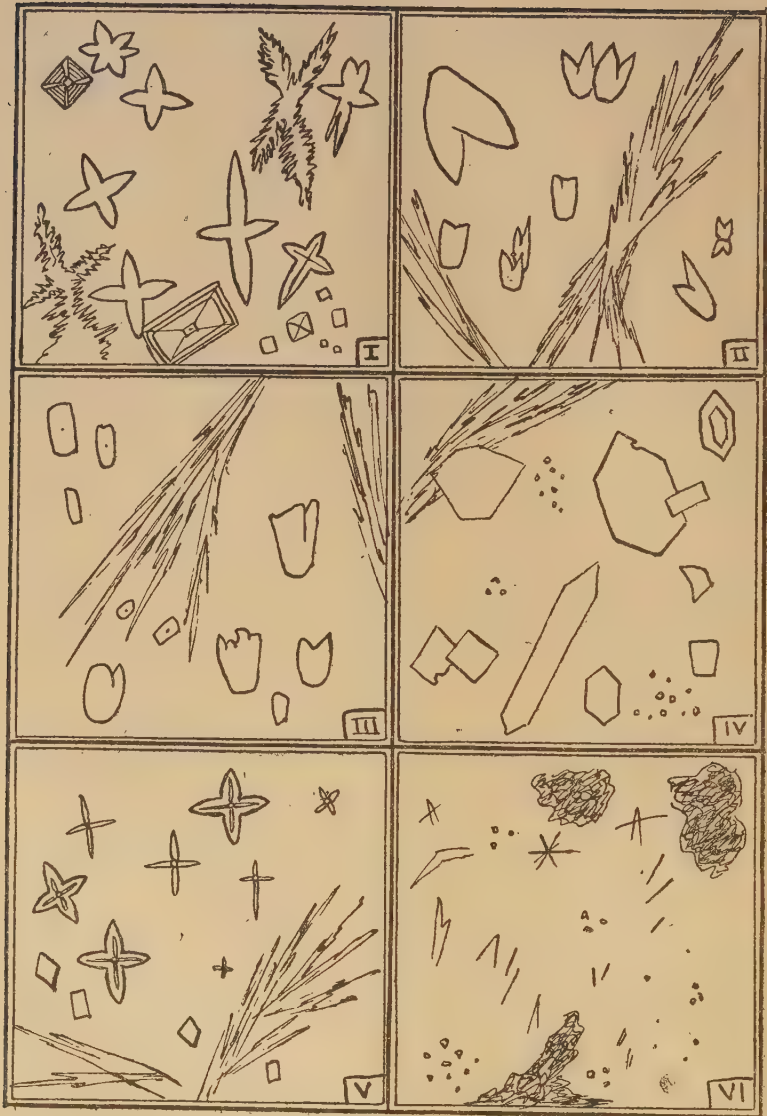
Avec le titane, on distingue des cristaux en forme de croix et des plaques rectangulaires.

3° Enfin le pyrogallol réduit certains ions à l'état métallique : Ag, Hg (milieu alcalin), Cu (milieu neutre et alcalin).

4° De plus la réaction de l'antimoine est gênée par certains ions qui ne réagissent pas eux-mêmes : précipitation de soufre en présence de sulfures, de vermillon d'antimoine avec les thiosulfates, oxydation de Sb^{III} en Sb^{V} par certains oxydants.

En résumé, cette réaction est presque spécifique de l'antimoine puisque le bismuth et le titane produisent seuls des précipités cristallins. Or le bismuth ne réagit qu'en milieu neutre et le titane n'est pas un ion se trouvant dans les analyses courantes. Cependant la réaction de l'antimoine peut être masquée par trop de précipitations ou de colorations dues à l'action réductrice du pyrogallol ou à ses fonctions phénol, pour que la réaction de l'antimoine puisse être effectuée en liqueur primitive.

Dosage : Feigl (46) applique la formation de ce complexe à un dosage pondéral de l'antimoine. Blancpain (8) reprenant cette technique obtient en moyenne une erreur de 1,5 %, par excès, qu'il attribue à un excès de pyrogallol non redissous par le lavage.



- I) Réaction au chlorure de sodium.
- II) Réaction au pyrogallol.
- III) Réaction au pyrogallol à très faible concentration.
- IV) Réaction du bismuth avec le pyrogallol.
- V) Réaction du titane avec le pyrogallol.
- VI) Réaction du Rosenthaler.

Réaction du pyrogallol avec les principaux cations.

Ions	Acide concentré	Acide N/10 N/20	Neutre	Alcalin	Ions + Sb Acide N/10 N/20
Ag	R. apr. un certain temps	R.	R.	R.	R.
Pb	0	0	0	—	+
Hg ^I	0	0	0	—	+
Tl	0	0	0	R.	+
As ^{III}	0	0	0	—	+
As ^V	0	0	0	—	+
Sn	0	0	0	—	+
Mo	Pp. noir	id.	id.	id.	id.
W	Col. rouge	id.	col. jaune-brun	—	color. rouge
V	Pp. noir	id.	id.	id.	id.
Hg ^{II}	0	0	0	R.	+
Bi	0	0	Pp. jaune clair	—	+
Cu ^I	0	0	R.	—	+
Cu ^{II}	0	0	R.	R.	+
Cd	0	0	0	—	+
Au	R	R.	R.	R.	R.
Pt	0	0	0	—	+
Fe ^{II}	Col. brune	col. brun-violet	col. violette	Pp. violet	Violet
Fe ^{III}	Col. violette	col. violette	col. violette	col. violette	Violet
Cr	0	0	0	—	+
Al	0	0	0	—	+
Ti	0	Pp. ocre-jaune	id.	Pp. brun rouge	+
U	0	0	0	0	+
Ge	0	0	0	0	+
Ge	0	0	0	0	+
Zn	0	0	0	0	+
Mn	0	0	0	0	+
Ni	0	0	0	0	+
Co	0	0	0	0	+
Ba	0	0	0	0	+
Sr	0	0	0	0	+
Ca	0	0	0	0	+
Li	0	0	0	0	+
Mg	0	0	0	0	+
K	0	0	0	0	+
Na	0	0	0	0	+
Cs		0	0	0	+
NH ₄		0	0	0	+

Conclusions : Cette très jolie réaction est d'une réalisation assez délicate à cause des conditions strictes d'acidité qu'elle nécessite. La sensibilité est assez satisfaisante et la spécificité, bien que n'étant pas absolue, est meilleure que dans la plupart des autres réactions étudiées. Pratiquement, elle

Réaction du pyrogallol avec les principaux anions.

Ions	Mil. acid. conc.	Mil. acid. N/10-N/20	Mil. neutre	Mil. alcalin	Ions + Sb acid N/10-N/20
F	0	0	0	—	+
Cl	0	0	0	—	+
ClO	0	0	0	—	+
ClO ₃	0	0	0	—	Réac. atténuée
ClO ₄	0	0	0	—	+
Br	0	0	0	—	+
I	0	0	0	—	+
S	0	0	0	—	Pp. Sb
S ₂ O ₄	0	0	0	—	+
SO ₃	0	0	0	—	+
SO ₄	0	0	0	—	+
S ₂ O ₃	0	0	0	—	Pp. vermillon de Sb
S ₂ O ₇	0	0	0	—	0
NO ₂	Pp. brun rouge	Lég. Pp. brun rouge	0	—	+
NO ₃	0	0	0	—	+
PO ₂	0	0	0	—	+
PO ₃	0	0	0	—	+
PO ₄	0	0	0	—	+
CO ₃	0	0	0	—	+
CN	0	0	0	—	+
[Fe (CN) ₆] ₄	Col. brune	id.	id.	—	Col. brune
[Fe (CN) ₆] ₃	Col. brune	id.	id.	—	Col. brune
SCN	0	0	0	—	+
SiO ₃	0	0	0	—	+
BO ₃	0	0	0	—	+
[CrO ₄] ₂	Pp. brun	id.	id.	id.	id.
[Cr ² O ₇] ₂	Pp. brun	id.	id.	id.	id.
MnO ₄	Pp. brun	id.	id.	id.	id.
CH ₃ CO ₂ H	0	0	0	0	+
HCO ₂ H	0	0	0	0	+

peut être réalisée sur la solution[†] de sulfures solubles dans les sulfures alcalins.

H) Réaction à la fluorone.

Par action de la méthyl 9 trihydroxy 2 3 7 fluorone 6 sur l'antimoine, il y a formation d'un précipité rouge dû à un complexe interne.

Réactif :

Préparation de la méthyl 9 trihydroxy 2 3 7 fluorone 6.

Cette fluorone ne se trouvant pas dans le commerce, nous l'avons préparée par la méthode de Lindenbaum (71) modifiée par R. Duckert (34), puis C. P. Blancpain (8). Le point de départ de cette synthèse est le triacétate de trihydroxy-quinone, que nous avons également préparé en suivant la technique indiquée par Thiele (102).

a) *Préparation du triacétate de trihydroxy-quinone.*

Par action de l'anhydride acétique sur la quinone en milieu sulfurique à température aussi basse que possible.

TECHNIQUE :

Quinone (Poulenc U. S.).....	15 gr.
Anhydride acétique (pur Poulenc, 98, 99 % redistillé 135-140° et séché sur sulfate de sodium).....	45 gr.
Acide sulfurique concentré (95 % D = 1,840).....	1 cc.

Au mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique on ajoute la quinone par petites portions. Elle se solubilise en déterminant une forte élévation de température. Il faut refroidir pour ne pas dépasser 45 à 50°. La quinone se transforme en triacétate et ceci se manifeste par le passage de la solution jaune d'or en une masse butyreuse jaune pâle. La transformation est complète quand il n'y a plus d'élévation de température. On laisse refroidir et on coule la masse dans une grande quantité d'eau (environ 500 cm³) il se forme un abondant précipité blanchâtre de triacétate brut surmonté d'un liquide jauné. On décante, on lave le précipité, on le recueille et on le sèche. F. = 92-94°.

Ce produit brut est purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique. Nous avons retrouvé F. = 95-96° indiqué par Thiele. Rendement 80 %.

b) *Préparation de la méthyl 9 trihydroxy 2.3.7 fluorone 6.*

Par action de la paralaldéhyde sur le triacétate de trihydroxy-benzène en présence d'alcool et d'acide sulfurique.

TECHNIQUE :

Triacétate de trihydroxy-benzène (P. F. 95-96) ..	10 gr.
Alcool éthylique à 95°	100 cc.
Acide sulfurique à 15 %	100 cc.
Paralaldéhyde	10 cc.

On dissout au bain-marie et à température aussi basse que possible les 10 gr. de triacétate dans le mélange d'alcool et d'acide sulfurique. Quand la dissolution est terminée on obtient une solution jaune verdâtre qu'on laisse refroidir et dans laquelle on ajoute les 10 cc. de paralaldéhyde. On laisse au repos. La solution devient de plus en plus rouge, à reflets or, et présente une fluorescence verte. Après deux ou trois jours le sulfate de la fluorone cristallise en rouge orangé. On le filtre et on le purifie par dissolution au réfrigérant à reflux dans l'alcool éthylique additionné de I ou II gouttes d'acide sulfurique concentré. La solution est versée dans l'eau chaude: la fluorone libre précipite en jaune orangé. On la recueille, la lave et la sèche. On obtient une poudre rouge qui fonce en séchant et ne possède pas de P. F. défini.

Rendement = 75 % (soit 60 % si le rendement est calculé par rapport à la quinone).

Propriétés de la Fluorone : elle est peu soluble dans l'eau. La solubilité est augmentée par les acides et les solutions sont rouges avec fluorescence verte par dilution. Elle est soluble dans les composés organiques oxygénés (alcool, acétone, éther). En milieu alcalin, elle donne un sel soluble rouge fuchsine [c. c. 48].

ANALYSE DE LA FLUORONE OBTENUE :

a) Combustion :

Substance en milligramme	H %	C %
25,305	4,5	53,4
20,010	4,4	53,7
20,844	4,5	53,4
calculé pour $C_{14}H_{10}O_5$	3,9	65,1

Nous remercions M. Harispe et Mlle Hamon qui ont bien voulu effectuer ces opérations.

L'analyse de l'échantillon mis obligeamment à notre disposition par M. le Professeur Wenger, a donné des résultats du même ordre (H % : 4,8, C % 58).

Ces chiffres étant assez éloignés des nombres théoriques, on peut avancer que le produit retenait énergiquement de l'eau malgré le séchage dans le vide sulfurique. Les matières premières qui auraient pu n'être pas transformées ont les compositions suivantes : Triacétyltrihydroxybenzène (H % : 4,7 et C % 57,1) et paraldéhyde (H % : 9,09 et C % 54,5) ; il faudrait que la fluorone soit souillée de quantités considérables de ces produits n'ayant pas réagi, ce qui n'est pas le cas. Il se pourrait aussi que la condensation finale donne d'autres substances que la fluorone attendue ; la recherche de ces composés n'a pas été tentée.

b) Indice d'acétyle :

La constitution de la fluorone comportant trois hydroxyles, nous avons dû chercher à doser cette matière colorante par acétylation pyridinée en appliquant la méthode indiquée par R. Delaby, Sabetay et Mlle Breugnot (13 et 25), dont nous n'avons pas à rappeler ici le principe, ni la technique. Nous insisterons seulement sur les modifications que nous avons eues à y apporter à cause de la nature même du produit à analyser. En effet, cette fluorone est un produit fortement coloré ; il ne peut donc être question d'employer la

phthaléine comme indicateur lors du titrage terminal de l'acide acétique non transformé en dérivé acétylé, la coloration de la solution masquant le virage.

Deux procédés s'offraient à nous pour obvier à cette difficulté :

a) La fluorone possède la propriété de virer au rouge fuchsine en milieu alcalin ; elle peut donc elle-même servir d'indicateur. Mais pour obtenir des résultats comparables nous devons également employer le même indicateur pour le titrage du témoin, dans lequel la fluorone sera ajoutée après acétylation, au moment du dosage terminal. L'acétylation devant porter sur 3 OH, elle devra être maintenue pendant un temps suffisant soit environ 1 heure 1/2 à 2 heures. En solution très concentrée, le passage du jaune brun au rouge fuchsine de la fluorone est difficile à déterminer exactement. Nous avons dû diluer beaucoup pour pouvoir observer un virage immédiat et il y a intérêt à effectuer cet indice sur la plus petite quantité possible de fluorone d'où la *technique* :

0 gr. 10 de fluorone sont acétylés par 2 cc. du mélange anhydride acétique-pyridine et l'acétylation est poursuivie pendant environ 1 heure 3/4. La même opération est effectuée en même temps sur un témoin contenant 2 cc. du mélange acétylant. Les lavages sont effectués selon le mode habituel par 50 cc. d'eau distillée et les deux ballons sont chauffés 10 minutes pour hydrolyser l'excès d'anhydride acétique.

On verse le contenu de chaque ballon dans un verre de 500 cc. on rince plusieurs fois le ballon à l'eau distillée en joignant les eaux de lavage au liquide recueilli et on complète chaque titrage à 400 cc. environ avec de l'eau distillée. On titre avec de la soude N/2. Dans l'essai la fluorone elle-même sert d'indicateur et le terme du dosage est indiqué par le passage du liquide du jaune brun au rouge fuchsine. Dans le témoin il faut ajouter une quantité de fluorure sensiblement égale à celle de l'essai, soit 20 cc. de solution alcoolique de Fluorone à 0,5 %.

L'indice sera donc donné par la formule :

$$\frac{60 (N - n) \times 0,5}{0,10}$$

soit 300 (N — n), N — n représentant la différence entre les deux dosages.

RÉSULTATS :

	Indice trouvé	Indice théorique	Erreur
	660	698	— 5,4 %
	690		— 1,1 %
	730		+ 4,3 %
moyenne	<u>693</u>		<u>— 0,7 %</u>

Ces résultats montrent, comme la combustion, que le produit ne contient probablement pas de dérivés acétylés qui rendraient plus grande la différence entre l'indice trouvé et l'indice théorique. Les erreurs observées sont vraisemblablement dues au virage terminal imprécis, malgré les précautions prises. Ces erreurs sont moins considérables que celles de la combustion, sans doute également à causé de l'imprécision du virage.

β) Il existe un autre moyen de titrer les liquides fortement colorés, pour lesquels les indicateurs habituels ne peuvent convenir : c'est l'emploi d'indicateurs fluorescents aux U. V.

La variation de la fluorescence de certains corps en fonction du pH et l'application de cette propriété à l'emploi de telles substances comme indicateurs furent étudiées par de nombreux auteurs, entre autres, par Y. Volmar (112 à 115-117). Cet auteur applique ce procédé au dosage des produits colorés : vins, eaux résiduelles, etc... Parmi les substances pouvant jouer le rôle d'indicateur fluorescent : acridine, éosine, érythrosine, fluorescéine, sulfate de quinine, ombelliférone, etc..., c'est ce dernier corps dont la zone de virage convient le mieux à un titrage de l'acide acétique par la soude.

L'ombelliférone vire du bleu faible au bleu brillant de pH 5,5 à pH 7,0. C'est cet indicateur que nous avons essayé d'employer en opérant comme précédemment mais en ajoutant 2 cc. de solution alcoolique (60°) d'ombelliférone à 1/10.000 avant le titrage final. Nous effectuons ce dosage en lumière de Wood (lampe Gallois, type R. L. W. 3. L., 300 watts) jusqu'à l'apparition de la fluorescence bleu brillant. Nous n'avons pas obtenu de résultats plus satisfaisants que sans l'emploi d'indicateur fluorescent. D'ailleurs la fluorone est elle-même fluorescente dans ces conditions : en milieu acide elle présente une fluorescence verte qui masque le virage de l'ombelliférone. En définitif, le virage est plus indécis.

***Emploi de la méthyl 9. trihydroxy 2. 3. 7. fluorone 6
comme réactif de l'antimoine :***

Nous utilisons ce corps sous forme de solution alcoolique (90°) saturée : sensiblement 0,5 %. Nous avons effectué nos essais, d'une part avec la fluorone préparée par Wenger et Duckert — et nous prions M. le Professeur Wenger d'accepter nos remerciements pour la fluorone qu'il a eu l'amabilité de nous envoyer — d'autre part, avec le produit que nous avons préparé. Nous avons obtenu des résultats concordants.

Étude qualitative de la réaction.

1° Mode opératoire :

a) *En tube à essais :* A 1 cc. de solution chlorhydrique antimonieuse nous ajoutons 1 cc. de solution de fluorone. Il se forme un abondant précipité rouge [c. c. 167].

b) *Sur godet :* A 1 goutte de solution antimonieuse nous ajoutons I ou II gouttes de réactif. Nous observons le même précipité rouge [c. c. 167].

c) *Sur papier filtre :* 1 goutte de solution antimonieuse et I ou II gouttes de fluorone sont déposées sur du papier filtre. Il apparaît une coloration rose [c. c. 145].

2° *Valence de l'antimoine* : La réaction est applicable à Sb^{III} , Sb^{IV} et à l'émétique.

3° pH : La réaction est positive en milieu acide et jusqu'à pH 4. A partir de pH 5 et en milieu neutre et alcalin elle est négative. Le précipité formé est soluble dans l'acide chlorhydrique à 10 %. C'est avec un pH compris entre 2 et 4 que la réaction sera effectuée le plus favorablement.

Étude de la sensibilité : La sensibilité est indépendante de la valence de l'antimoine :

	<u>P. L.</u>	<u>C. L.</u>
Godet	0 γ 2	1 : 250.000
Papier filtre	0 γ 8	1 : 62.500

Les chiffres trouvés pour la P. L. sont les mêmes que ceux de Blancpain (8) mais ceux de la C. L. sont bien inférieurs. Ceci est peut-être dû à un mode d'expression différent : pour ce qui nous concerne, nous avons adopté la définition de Feigl (42-26).

Étude de la spécificité : Nous retrouvons sensiblement les mêmes résultats que Blancpain. En milieu neutre (pH 6) ou alcalin un certain nombre d'ions réagissent avec la méthyl9. trihydroxy 2. 3. 7. fluorone 6 :

Coloration ou précipité coloré : Tl (peu net), Mo, W, V, Hg^{II} , Bi, Cu, Fe, Ti, Ce.

Réduction : Ag, Hg^I .

Mais à pH 4 peu de cations réagissent. Ce sont Mo, W et, V, qui donnent des colorations variant du rouge orangé au jaune foncé. Or ces ions ne se rencontrent pas dans une analyse du type courant. De plus ces ions donnent en milieu chlorhydrique Mo_2O_5 et W_2O_5 insolubles, ou par hydrolyse les anhydrides MoO_3 , WO_3 et VO_3 également insolubles. Ils sont donc éliminés par filtration.

Le cérium et le germanium tétravalents ne peuvent se trouver en présence d'antimoine trivalent, et ils ne réagissent pas à leur valence inférieure.

**Réaction de la Méthyl 9, Trihydroxy 2.3.7, Fluorone 6
avec les principaux cations.**

ions	Ph < 4	Ph 4	Neutre	Alcalin	ions + Sb mil. acide
Ag	0	0	0	Pp. noir	+
Pb	0	0	0	—	+
Hg ^I	0	0	Pp. noir	Pp. noir	+
Tl	0	0	jaune ocre	—	+
As ^{III}	0	0	col. jaune foncé	—	+
As ^V	0	0	0	—	+
Sn ^{II}	0	0	0	—	+
Sn ^{IV}	0	0	0	—	+
Mo	lég. col. rouge orangé	color. rouge orangé	Pp. brun-rouge	—	+
W	color. jaune foncé	id.	Pp. brun-rouge	—	+
V	color. jaune foncé	id.	Pp. brun-rouge	—	+
Hg ^{II}	0	0	color. saumon	Pp. rouge fuchsi.	+
Bi	0	0	color. saumon	Pp. violet	+
Cu ^I	0	0	Pp. rouge	Pp. violet	+
Cu ^{II}	0	0	Pp. rouge	Pp. violet	+
Cd	0	0	color. orangé	—	+
Au	0	0	0	—	+
Pt	0	0	orangé (peu net)	—	+
Fe ^{II}	0	0	Pp. vert-noirâtre	Pp. violet-brun	col. brun-viol.
Fe ^{III}	0	0	Pp. verdâtre	Pp. rouge-violet	col. vert-brun
Cr	0	0	Pp. ocre-jaune	—	+
Al	0	0	orangé (peu net)	—	+
Ti	0	0	jaune foncé	—	+
U	0	0	Pp. rouge orangé	—	+
Ce	0	0	Pp. orangé	—	+
Ge	0	0	0	—	+
Zn	0	0	0	—	+
Mn	0	0	0	—	+
Ni	0	0	0	—	+
Co	0	0	0	—	+
Ca	0	0	0	—	+
Ba	0	0	0	—	+
Sr	0	0	0	—	+
Li	0	0	0	—	+
Mg	0	0	0	—	+
K	0	0	0	—	+
Na	0	0	0	—	+
Cs	0	0	0	—	+
NH ₄	0	0	0	—	+

**Réaction de la Méthyl 9. Trihydroxy 2.3.7.
Fluorure 6 avec les principaux anions.**

Ions	Ph < 4	Ph ⁴	Neutre	Alcalin	Ions + Sb (acide)
F	0	0	0	—	+
Cl	0	0	0	—	+
ClO	0	0	0	—	+
ClO ₂	0	0	0	—	+
ClO ₃	0	0	0	—	+
Br	0	0	0	—	+
I	0	0	0	—	+
S	0	0	0	—	+
S ₂ O ₄	0	0	0	—	+
SO ₃	0	0	0	—	+
SO ₄	0	0	0	—	+
S ₂ O ₃	0	0	0	—	+
S ₂ O ₇	0	0	0	—	+
NO ₂	0	0	0	—	+
NO ₃	0	0	0	—	+
PO ₂	0	0	0	—	+
PO ₃	0	0	0	—	+
PO ₄	0	0	0	—	+
CO ₃	0	0	0	—	+
CN	0	0	0	—	+
[Fe(CN) ₆] ₄	0	0	Color. jaune foncé	—	+
[Fe(CN) ₆] ₃	0	0	Lég. ocré	—	+
SCN	0	0	0	—	+
SiO ₃	0	0	0	—	+
BO ₃	0	0	0	—	+
[CrO ₄] ₂	Verdâtre	id.	Pp. jaune	—	Lég. atténué
[Cr ₂ O ₇] ₂	Verdâtre	Verdâtre	Pp. jaune orangé	—	Atténué
MnO ₄	0	0	0	—	+
CH ₃ CO ₂ H	0	0	0	0	+
HCO ₂ H	0	0	0	0	+

De même le chrome bivalent donnant une réaction colorée n'est pas à envisager en milieu chlorhydrique.

Le titane au contraire ne réagit qu'à sa valence inférieure, il pourra donc être éliminé par oxydation (O₂H₂).

Il résulte de ceci qu'à défaut de spécificité absolue, la réaction à la Fluorone peut-être considérée comme très sélective si elle est effectuée en milieu chlorhydrique, à pH < 4 et après réduction de l'antimoine à son état trivalent. Si la présence d'une trop grande quantité de fer est

génante, cet élément sera facilement masqué par l'acide phosphorique ou le fluorure de sodium.

Dosage : Nous ne reviendrons pas sur cette question puisqu'elle a été particulièrement bien étudiée par Blancpain (8) qui indique une méthode pondérale, mais peu rapide, exigeant beaucoup d'opérations et donnant des résultats généralement trop faibles, dus à la nature même du réactif, trop peu soluble et s'éliminant mal par lavage.

Conclusions : Cette réaction, élégante, réalisable à la fois sur papier filtre et sur godet et, quelle que soit la valence de l'antimoine, extrêmement sensible et très sélective, nous paraît être une des meilleures parmi celles que nous venons d'étudier.

•

CHAPITRE II

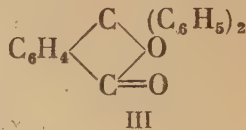
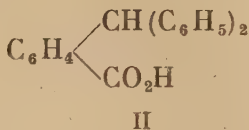
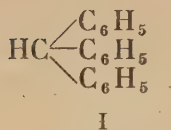
Action d'autres composés organiques sur les ions antimonieux et antimoniques.

L'étude des réactions précédentes nous permet de constater que si quelques-uns des composés étudiés sont de très bons réactifs de l'antimoine (Rhodamine B, Méthyl 9. trihydroxy 2.3.7. fluorone 6), aucun n'est cependant parfait. La sensibilité est généralement très satisfaisante mais par contre la spécificité est souvent nulle ou du moins insuffisante. C'est pourquoi nous avons cherché s'il était possible d'obtenir de meilleurs résultats en employant d'autres corps de structure plus ou moins voisine de celle des précédents. Nous grouperons nos essais d'après les réactifs déjà utilisés. Parmi les réactifs minéraux, tous les corps voisins de ceux retenus et susceptibles de réagir avec l'antimoine, ont déjà été essayés avec plus ou moins de succès (voir première partie). C'est donc sur des réactifs organiques que nous porterons notre choix, et nous indiquerons d'ailleurs brièvement les raisons qui nous ont guidés dans cette sélection.

1^o **Triphénols** : En dehors du *Pyrogallol* que nous avons essayé, nous avons indiqué que Blancpain (8) avait étudié récemment deux autres triphénols benzéniques, l'hydroxyhydroquinone et la phloroglucine. Il nous a donc paru inutile de revenir sur ces réactions.

2^o **Rhodamine B** : Est un colorant xanthonique dérivé du triphényl méthane (I). La substitution d'une fonction acide en ortho à cet hydrocarbure conduit à l'acide ortho-carbonique (II), corps instable, se transformant par perte d'eau,

en une lactone de l'acide triphényl o. carbonique ou phthalide (III) dont dérivent les phthaléines et par suite les rhodamines.



Par condensation de l'anhydrique phthalique :

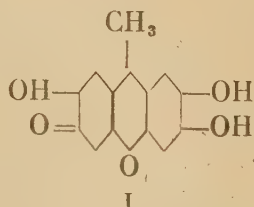
a) avec le phénol on obtient, en para la phthaléine du phénol (IV) et en ortho le fluorane (V) ;

b) avec la résorcine il se fait : la fluorescéine (VI) contenant le cycle oxygéné du fluorane et dont les dérivés tétra-bromés et tétra-iodés sont respectivement l'éosine (VII) et l'érythrosine ;

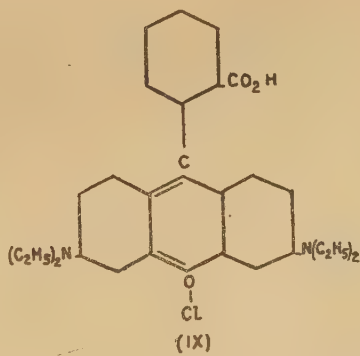
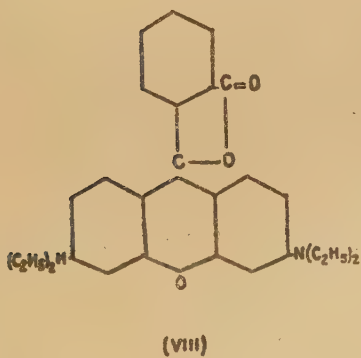
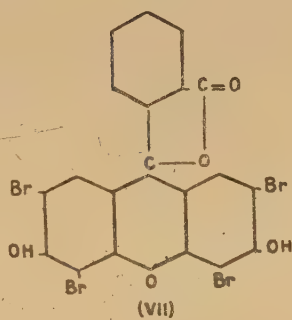
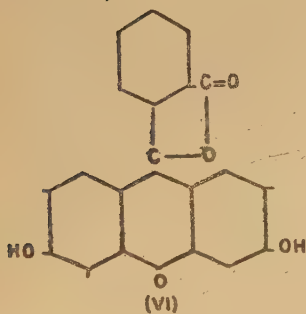
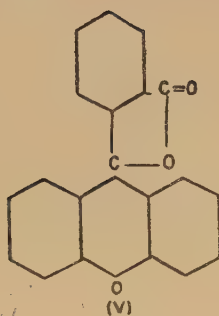
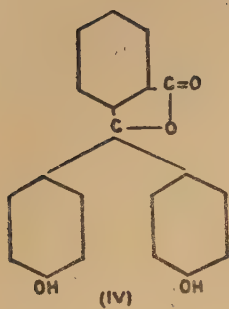
c) avec les méta-amino-phénols le cycle fluoranique se forme également avec facilité et on obtient les rhodamines. La Rhodamine B (VIII) la plus courante est la m. diéthyl-amino-phénol-phthaléine dont nous avons utilisé le chlorhydrate (IX).

Sur l'antimoine nous essayerons : la phthaléine du phénol, la fluorescéine, l'éosine et l'érythrosine. En ce qui concerne les rhodamines un certain nombre d'entre elles ont déjà été essayées par plusieurs auteurs mais elles donnent de moins bons résultats que la Rhodamine B.

La Méthyl 9. trihydroxy 2.3.7. fluorone 6 (I) réactif proposé par Wenger, Duckert et Blancpain peut être rapprochée des fluorescéines et des Rhodamines : elle renferme un cycle pyranique.

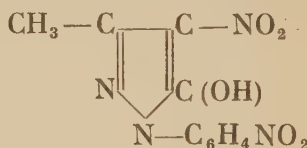


Bien que la constitution de l'anthraquinone (II) soit toute

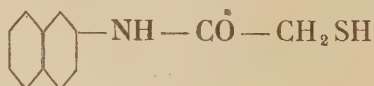


différente, l'oxygène n'étant pas compris dans le cycle, nous avons cependant essayé l'action d'un certain nombre de colorants de ce groupe : l'acide anthranilique ou acide ortho-benzoïque, l'alizarine (dihydroxy 1-2-anthraquinone) sous forme du sel de sodium de son dérivé sulfoné, le bordeaux d'alizarine (tétra hydroxy 1-2-5-8 anthraquinone) ainsi que l' α et la β amino-alizarine.

3° Bases azotées : Nous avons vu dans la première partie de ce travail qu'un grand nombre d'alcaloïdes et de bases organiques azotées avaient été proposés, en présence de l'ion iode, comme réactif de l'antimoine. Le nombre des composés utilisables dans cette catégorie de corps est indéfini. L'antipyrine ou phényl 1 diméthyl 2.3. pyrazolone 5. s'est révélé un bon réactif. Il vient immédiatement à l'idée d'utiliser son dérivé diméthyl-aminé : le pyramidon. Un dérivé de la forme énolique tautomère de la pyrazolone est l'acide picrolonique : p. nitro-phényl 1. méthyl 3. nitro-4. pyrazolone : nous l'essayerons également.



4° Thionalide : sous ce nom abrégé, on désigne le β aminonaphtalide de l'acide thioglycolique :



Ce réactif n'a pas été retenu en raison de son manque de spécificité. On sait aussi que l'acide thioglycolique lui-même $\text{CH}_2\text{SHCO}_2\text{H}$ réagit sur les ions ferreux et ferriques. Nous avons essayé l'acide thiodiglycolique $\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$.

Avant d'entreprendre l'étude de ces divers réactifs, observons que bien d'autres possibilités seraient à essayer. Il a fallu se limiter en raison de la difficulté d'acquérir, durant les hostilités, certains composés organiques, dont nous ne

pouvions entreprendre la préparation dans le délai imparti.

Nous rassemblons en un tableau les résultats obtenus avec ces divers réactifs et nous n'étudierons en détails que ceux réagissant positivement avec l'antimoine : le pyramidon, et l'acide picrolonique. Cependant quelques remarques s'imposent à propos des autres réactifs :

	Réactif	Sb ^{III}			Sb ^V			Emétique		
		acide	neutre	alcalin	acide	neutre	alcalin	acide	neutre	alcalin
Phtaléine du phénol.	Sol. alcoolique 1 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluorescéine	Sol. alcool. 0,25 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eosine A V (St-Denis)	Sol. alcoolique	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Erythrosine A (St-Denis)	Sol. alcoolique	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyramidon	Pyramidon 1 gr.	+	0	0	+	0	0	+	0	0
	I. K. 2 gr.									
	Eau. 30 cc.									
Ac. picrolonique (Kahlbaum) P. F. 117	Sol. alcoolique après filtration du Pp produit par IK	+	0	0	+	0	0	+	0	0
Ac. anthranilique	Sol. alcool. 1 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alizarine sulfonate de Na	Sol. alcool. 0,2 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bordeaux d'alizarine	Sol. alcool. 0,02 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α amino alizarine	Sol. alcoolique	0	0	0	0	0	0	0	0	0
β amino alizarine	Sol. alcoolique	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ac. thiodiglycolique	Sol. alcoolique 1 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0

1° La plupart de ces réactifs sont des indicateurs colorés qui subissent des variations de coloration avec le pH. Nos essais furent donc effectués comparativement avec des solutions témoins sans antimoine mais au même pH, afin de différencier ces colorations des teintes pouvant être produites par une combinaison de l'antimoine avec ces corps.

2° F. G. Germuth et C. Mitchell (49) qui étudièrent, en 1925, l'action de l'alizarine sulfonate de sodium sur les principaux ions ne signalent aucune réaction intéressante pour

l'antimoine. La coloration rouge observée par ces auteurs et par nous n'est due qu'au changement de pH produit par hydrolyse.

3° Les résultats négatifs que nous avons obtenus avec l'acide thiodiglycolique confirment ceux de R. Berg et W. Roebeling (5.6.7) ainsi que leur hypothèse, de la nécessité d'accroissement de la charge du groupe carboxyle pour augmenter le pouvoir de réaction de tels composés.

A) Réaction au pyramidon en présence d'iodure de potassium.

L'analogie de l'antipyrine et du pyramidon permet de penser que cette réaction est due à la formation d'un iodos-tibinate.

Réactif : Nous avons utilisé un réactif identique à celui de Caille, et Viel :

Pyramidon.....	1 gr.
Iodure de potassium.....	2 gr.
Eau distillée.....	30 cc.

La conservation de ce réactif est toutefois un peu moins bonne que celle du réactif à l'antipyrine. Au bout de plusieurs mois ce réactif présentait une légère coloration jaune.

Etude qualitative de la réaction : Comme avec l'antipyrine, nous obtenons :

- Pour Sb^{III} , l'émétique, Sb^{IV} après réduction par le formol : précipité jaune [c. c. 256].
- Pour Sb^{IV} ; précipité brun [c. c. 696].

La réaction est également réalisable en tube à essais et sur godet ; mais sur papier filtre la tache jaune obtenue est fugace et vire rapidement au violet bleu par suite d'un dégagement d'iode.

L'acidité doit être comprise entre pH 2 et 5 N.

Etude de la sensibilité :

1° Cl_3Sb , émétique, Cl_5Sb après réduction par le formol :

	P. L.	C. L.
Tube à essais	10 γ	1 : 100.000
Godet	2 γ	1 : 25.000
Papier filtre	10 γ	1 : 5.000

2° Cl₅ Sb :

Tube à essais	0 γ2	1 : 5.000.000
Godet	0 γ05	1 : 1.000.000
Papier filtre	2 γ	1 : 25.000

La sensibilité est donc en général légèrement plus faible que celle de la réaction à l'antipyrine.

Etude de la spécificité : Nous ne donnons pas ici les tableaux des réactions des ions avec le pyramidon en présence d'iodure de potassium car ils sont rigoureusement identiques à ceux donnés pour l'antipyrine (voir page 76).

Dosage : Encore moins que celui de Caille et Viel, ce réactif ne pourra être utilisé pour un dosage colorimétrique, la solution du précipité en présence de gomme arabique étant encore moins stable que celle de l'iodostibinate d'antipyrine.

Conclusion : Cette étude montre que le pyramidon produit en présence d'iodure de potassium une réaction tout à fait comparable à celle de l'antipyrine mais qu'il n'y a pas lieu de lui substituer ce réactif. La réaction n'est pas plus spécifique, ne se prête pas davantage à un dosage, est légèrement moins sensible et surtout beaucoup plus difficilement réalisable sur papier filtre.

B) Réaction à l'acide picrolonique en présence d'iodure de potassium.

Réactif : Il ne peut être ici question d'employer une formule de réactif calquée sur celle de Caille et Viel à cause des précipitations signalées par Y. Wolmar et M. Leber (116) par action de l'acide picrolonique sur les iodures alcalins et alcalino-terreux. Cependant la partielle solubilité du pré-

cipité obtenu dans l'alcool dilué nous a tout de même permis de préparer un réactif à base d'acide picrolonique et d'iodure de potassium. Nous avons préparé les deux solutions suivantes :

A	{ Acide picrolonique (Pilkrolonsäure. Berlin-	
	Kahlbaum	0 gr. 25
	Alcool 90°	20 cc.
B	{ Iodure de potassium	
	Eau distillée	0 gr. 50 5 cc.

Ces deux solutions sont filtrées puis mélangées. Dans ce milieu alcoolique il ne se produit qu'une précipitation partielle. Après filtration le réactif est constitué par une solution jaune devenant rougeâtre [c. c. 82] en milieu acide ou alcalin.

Etude qualitative de la réaction :

1° Mode opératoire :

a) en tube à essais : 1 cc. de solution sulfurique de trichlorure d'antimoine produit avec quelques gouttes de notre réactif un précipité orange [c. c. 196].

b) sur godet : le même précipité est obtenu en ajoutant une goutte de réactif à une goutte de la même solution d'antimoine.

c) sur papier filtre : le papier filtre est imprégné d'une goutte de réactif et d'une goutte de solution d'antimoine. Il apparaît une tache orange [c. c. 196].

2° Valence de l'antimoine :

Le même précipité a lieu en milieu sulfurique avec l'émétique. Avec le pentachlorure d'antimoine en milieu chlorhydrique ou sulfurique on obtient une coloration jaune brun [c. c. 191].

3° pH.

Avec Sb^{III} et l'émétique : la réaction n'a pas lieu en milieu alcalin, neutre et chlorhydrique. Elle est positive en milieu sulfurique et nécessite une acidité comprise entre 8 et 10 N.

Avec Sb^{V} , elle a lieu aussi bien en milieu chlorhydrique que sulfurique.

Etude de la sensibilité :

1° Cl_3Sb , émétique :

	P. L.	C. L.
Tube à essais.....	20 γ	1 : 50.000
Godet.....	5 γ	1 : 10.000
Papier filtre.....	5 γ	1 : 10.000

2° Cl_5Sb :

Tube à essais.....	2 γ	1 : 500.000
Godet.....	0 γ 3	1 : 166.667
Papier filtre.....	0 γ 3	1 : 166.667

La réaction est donc moins sensible que celle à l'anti-pyrine.

Etude de la spécificité : La réaction est à peine plus spécifique que celle à l'antipyrine et ne pourra être davantage effectuée en liqueur primitive.

1° Un certain nombre de cations produisent des précipités :

a) peu colorés, ne gênant pas la réaction de l'antimoine : Hg.

b) colorés et masquant la réaction de l'antimoine : Tl, Hg^{II} , Bi, Cu, Pt.

2° Certains oxydants empêchent la réaction : ClO , NO_2 , $[\text{Cr O}_4]_2$, $[\text{Cr}_2 \text{ O}_7]_2$, MnO_4 .

Dosage : La solution obtenue en maintenant le précipité en solution colloïdale par de la gomme arabique, est un peu plus stable que celle donnée par l'antipyrine, mais pas suffisamment cependant pour permettre un dosage colorimétrique.

Conclusions : Bien que la réaction soit légèrement plus spécifique que celle à l'antipyrine, nous ne pensons pas que ce réactif doive lui être substitué : la spécificité est quand même loin d'être satisfaisante et par contre la sensibilité est moins bonne et la préparation du réactif plus compliquée.

**Réaction de l'acide picrolonique en présence
d'iodure de potassium avec les principaux cations.**

Ions	Mil. ClH	Mil. SO ₄ H ₂	Neutre	Alcalin	Ions + Sb (SO ₄ H ₂)
Ag	Pp. blanc	Pp. blanc	id.	id.	+
Pb	Pp. blanc-jaune	0	Pp. jaune	id.	+
Hg ^I	0	0	0	0	+
Tl	Pp. jaune	id.	id.	id.	+
As ^{III}	0	0	0	0	+
As ^V	0	0	0	0	+
Sn ^{II}	0	0	0	0	+
Sn ^{IV}	0	0	0	0	+
Mo	0	0	0	0	+
W	0	0	0	0	+
V	0	0	0	0	+
Hg ^{II}	Pp. orange	id.	Pp. jaune	—	+
Bi	0	Pp. brun vio- let	Pp. brun	—	+
Cu ^I	0	Pp. brun	Pp. brun	—	+
Cu ^{II}	0	Pp. brun	id.	—	+
Cd	0	0	0	0	+
Au	Col. verdâtre	0	Col. jaune foncé	—	+
Pt	Pp. brun rouge	id.	id.	—	+
Fe ^{II}	0	0	0	—	+
Fe ^{III}	0	0	0	—	+
	Conc. : lég. col. jaune orangé				
Cr	0	0	0	—	+
Al	0	0	0	—	+
Ti	0	0	0	—	+
U	0	0	0	—	+
Ce	0	0	0	—	+
Ge	0	0	0	—	+
Zn	0	0	0	—	+
Mn	0	0	0	—	+
Ni	0	0	0	—	+
Co	0	0	0	—	+
Ba	0	0	0	—	+
Sr	0	0	0	—	+
Ca	0	0	0	—	+
Mg	0	0	0	0	+
Li	0	0	0	0	+
K	0	0	0	0	+
Na	0	0	0	0	+
Cs	0	0	0	0	+
NH ₄	0	0	0	0	+

**Réaction de l'acide picrolonique en présence
d'iodure de potassium avec les principaux anions.**

Ions	Mil. ClH	Mil. SO ₄ H ₂	Neutre	Alcalin	Ions + Sb (SO ₄ H ₂)
F	0	0	0	0	+
Cl	0	0	0	0	+
ClO	0	0	0	0	Lég. atténué
ClO ₃	0	0	0	0	+
ClO ₄	0	0	0	0	+
Br	0	0	0	0	+
S	0	0	0	0	+
S ₂ O ₄	0	0	0	0	+
SO ₃	0	0	0	0	+
SO ₄	0	0	0	0	+
S ₂ O ₃	0	0	0	0	+
S ₂ O ₇	0	0	0	0	+
NO ₂	Pp. brun rouge	Pp. brun noir	0	0	Pp. brun rouge foncé
NO ₃	0	0	0	0	+
PO ₂	0	0	0	0	+
PO ₃	0	0	0	0	+
PO ₄	0	0	0	0	+
CO ₃	0	0	0	0	+
CN	0	0	0	0	+
[Fe (CN) ₆] ₄	0	0	0	0	+
[Fe (CN) ₆] ₃	0	0	0	0	+
SCN	0	0	0	0	+
SiO ₃	0	0	0	0	+
BO ₃	0	0	0	0	+
[CrO ₄] ₂	Col. jaune foncé	Pp. brun rou- ge	0	0	+
[Cr ₂ O ₇] ₂	Col. jaune foncé	Pp. brun rou- ge	0	0	+
MnO ₄	Pp. brun rouge	Pp. brun rou- ge	0	0	+
CH ₃ CO ₂ H	0	0	0	0	+
HCO ₂ H	0	0	0	0	+

CHAPITRE III

Caractérisation de l'antimoine sous forme d'hydrogène antimonié

L'examen des réactions précédentes et des résultats obtenus, tant par les auteurs que par nous, montre que les réactifs étudiés, généralement très sensibles, sont le plus souvent peu spécifiques, rendant de ce fait impossible la caractérisation de l'antimoine en liqueur primitive. M. le Professeur Delaby considérant que l'isolement des différents ions sous forme de composés volatils est une des voies les plus élégantes et les plus pratiques de l'analyse, et les composés antimoniés se transformant facilement en hydrogène antimonié, nous avons tenté de déceler l'antimoine sous cette forme. Il existe déjà plusieurs réactifs bien connus de ce composé : nitrate d'argent (118), chlorure mercurique (74. 91) chlorure d'or (124), sur lesquels s'exerce l'action réductrice de l'hydrogène antimonié ; réactif iodo-mercurico-potassique conduisant à un complexe (voir première Partie, page 29). *A priori*, nous pouvons penser que de telles réactions ne seront pas spécifiques. En effet, deux des éléments appartenant au même groupe que l'antimoine dans la classification périodique : le phosphore et l'arsenic, donnent naissance dans les mêmes conditions à deux gaz doués de propriétés semblables : l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arsenié. L'importance d'un tel inconvénient apparaît immédiatement surtout en ce qui concerne l'arsenic. De plus certains composés volatils : CO_2 ,

SH_2 , SO_2 , NO_2H , CNH , HCO_2H , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, pourront se dégager dans les conditions de formation de l'hydrogène antimonié et perturber sa caractérisation. Nous avons néanmoins persévéré dans notre tentative et ceci pour plusieurs raisons. Bien que des réactions de cet ordre ne puissent être absolument spécifiques, le nombre d'ions pouvant réagir comme l'antimoine ou gêner sa caractérisation se trouve tout de même extrêmement réduit. D'autre part, sauf la réaction de Rosenthaler (page 21) l'action de l'hydrogène antimonié ne semble pas avoir été essayée sur les nouveaux réactifs des ions Sb^{III} et Sb^{V} notamment la Rhodamine B et la Fluorone. Enfin nous voulions essayer de séparer l'hydrogène antimonié des gaz susceptibles de se dégager avec lui en appliquant certaines propriétés classiques de ces composés. Nous verrons que les faits n'ont pas répondu à nos espérances, mais nous pensons cependant qu'il est intéressant de noter ici nos essais, nous réservant d'ailleurs de continuer nos recherches dans ce sens. Il est, en effet, possible qu'il existe d'autres composés volatils de l'antimoine pouvant être séparés plus facilement que l'hydrogène antimonié des composés phosphorés ou arséniés ou possédant des propriétés bien distinctes de celles de ses voisins.

Notre étude comportera donc :

— La détermination des réactifs susceptibles de réagir avec l'hydrogène antimonié. Nous étudierons l'action de ce gaz sur les réactifs étudiés aux chapitres I et II, et sur les réactifs classiques de l'hydrogène antimonié dont nous venons de parler.

— La détermination de la sensibilité des réactions ainsi réalisées.

— L'examen de leur spécificité en envisageant uniquement les composés pouvant être isolés en même temps que l'hydrogène antimonié et que nous avons énumérés.

— La séparation de l'hydrogène antimonié des composés volatils réagissant comme lui.

Transformation de l'antimoine en hydrogène antimonié.

Nous appliquerons la réaction bien connue de réduction des composés de l'antimoine en hydrogène antimonié, au moyen d'hydrogène, formé au sein du milieu par action d'acide chlorhydrique sur du zinc. Il est superflu d'insister sur la nécessité d'employer du zinc et de l'acide chlorhydrique aussi exempts d'arsenic et d'antimoine que possible. Nous nous sommes servis de « produits purs Poulenc ». De plus, nous effectuons toujours ces réactions comparative-ment à un témoin ne contenant pas d'antimoine.

Détermination des réactifs susceptibles de réagir avec l'hydrogène antimonié.

Nous avons réalisé le dégagement et l'identification de l'hydrogène antimonié de la façon suivante :

a) sur papier filtre : c'est le mode opératoire qui convient le mieux à la caractérisation d'un composé gazeux. Nous l'avons adopté de préférence à tout autre pour tous les réactifs le permettant : nitrate d'argent, chlorure mercurique, chlorure d'or, acide phosphomolybdique, réactif de Nessler, antipyrine ou autres composés organiques azotés en présence d'iodure de potassium, fluorone.

La réaction est effectuée dans un petit tube à essais. Disons dès maintenant que lorsqu'il s'agira de déterminer la sensibilité des réactions par cette méthode, il y aura intérêt à ce que le dégagement gazeux se fasse sur la plus petite surface possible de papier réactif, d'où l'emploi de tubes de calibre très petit (diamètre cinq mm., hauteur six cm.). On porte dans le tube à essais quelques gouttes de solution d'antimoine, deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique concentré et un petit fragment de zinc. On place le papier filtre imprégné du réactif à l'extrémité supérieure du tube à essais, au préalable soigneusement essuyé. Avec certains réactifs (antipyrine + IK, fluorone) ne réagissant

qu'au pH déterminé, il est nécessaire de déposer en outre sur le papier filtre une ou deux gouttes de solution aqueuse portée à ce pH. Nous avons rassemblé en un tableau les résultats obtenus et nous constatons :

1^o que nous n'obtenons aucune coloration rose avec le papier imprégné de fluorone ;

2^o que les colorations obtenues avec l'acide picrolonique ou la pyridine en présence d'iodure de potassium sont trop peu nettes et trop fugaces pour être considérées comme positives ;

3^o qu'un certain nombre de ces réactifs donnent d'excellents résultats :

- Nitrate d'argent : tache noire d'argent réduit.
- Chlorure mercurique : tache gris-noir de mercure.
- Chlorure d'or : tache noire d'or métallique.
- Acide phosphomolybdique : tache bleu pâle [cc. 438] de sous-oxydes de molybdène.
- Réactif de Nessler : tache brun-gris d'iodure double de mercure et d'antimoine.
- Antipyrine ou Pyramidon + IK : tache jaune [cc 319] d'iodostibinate. La tache obtenue en employant le pyramidon est moins nette que celle donnée par l'antipyrine.

b) Sur godet ou sur lame : Ces modes opératoires se prêtant beaucoup moins bien à la caractérisation d'un composé gazeux, nous ne les avons employés que lorsque la réaction n'était pas réalisable sur papier filtre. Comme précédemment, la réaction est effectuée dans un petit tube à essais, mais celui-ci est muni à sa partie supérieure d'un tube à dégagement coudé plongeant dans quelques gouttes du réactif, contenu dans un godet ou déposé sur une lame. Les réactions au thiosulfate de sodium et à la rhodamine B sont effectuées sur godet, tandis que celles au chlorure de sodium et au pyrogallol sont faites sur lame. Enfin avec le réactif de Rosenthaler (voir page 21) on peut employer indifféremment un godet ou une lame.

Avec le thiosulfate de sodium, le chlorure de sodium et le pyrogallol nous n'avons obtenu aucun résultat.

Réaction à la Rhodamine B : L'antimoine devant se trouver à l'état pentavalent, nous réalisons cette réaction de la manière suivante : Nous faisons dégager l'hydrogène antimoné dans une goutte d'acide chlorhydrique, nous ajoutons un cristal de nitrite de sodium puis nous portons la solution antimonique ainsi obtenue en contact avec une goutte de Rhodamine B. Nous obtenons une faible coloration mauve [cc 750.]

Réaction de Rosenthaler : Nous avons vu (page 21) que ce réactif était constitué par un mélange de Rhodamine B et de chlorure mercurique. Il est déjà coloré en mauve. Sous l'action de l'hydrogène antimoné la coloration violette s'accroît d'abord puis il se forme un précipité brun-noir. Au microscope nous avons observé des cristaux ponctiformes violets et des bâtonnets incolores isolés ou groupés (fig. N° VI).

Sensibilité : L'examen du tableau montre que ce sont les réactions de réduction qui sont les plus sensibles et que cette sensibilité est extrêmement élevée en particulier pour les réactions au nitrate d'argent et au chlorure d'or, puis au chlorure mercurique et au réactif de Nessler. La réaction à l'acide phosphomolybdique est beaucoup moins sensible que si elle est effectuée avec la solution d'antimoine. La sensibilité de la réaction de Rosenthaler est encore satisfaisante, mais celle de la Rhodamine B, ou celle de l'antipyrine ou du pyramidon en présence d'iodure de potassium sont nettement insuffisantes.

Notons que ces sensibilités, surtout quand il s'agit des réactions de réduction, ont été déterminées après s'être assuré que notre solution d'antimoine ne contenait ni arsenic (transformation en hydrogène arsénié en milieu alcalin : un papier imprégné de nitrate d'argent ne doit pas noircir), ni sulfures (pendant la transformation en hydrogène antimoné, le dégagement gazeux ne doit pas noircir un tampon

de coton imprégné d'acétate de plomb et placé à l'extrémité supérieure du tube).

Spécificité : 1° Les réactions à la Rhodamine B, à l'antipyrine, ou au pyramidon en présence d'iodure de potassium sont spécifiques.

2° par contre, les réactions de réduction sont également positives en présence d'autres composés volatils réducteurs: AsH_3 , PH_3 , SO_2 , SH_3 , CNH , HCO_2H , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Séparation de l'hydrogène antimonié des composés volatils réagissant comme lui.

Ces réactions ne seront spécifiques que si l'on parvient à séparer l'hydrogène antimonié des autres composés volatils jouissant des mêmes propriétés que lui :

a) Les formiates et acétates : seront détruits par calcination ;

b) CO_2 , SO_2 , NO_2H , CNH : seront éliminés par acidification de la solution et chauffage jusqu'à ce qu'on n'observe plus aucun dégagement gazeux ;

c) SH_2 : sera absorbé par un morceau de coton imprégné d'acétate de plomb et placé à la partie supérieure du tube à essais avant le papier réactif ;

d) L'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié seront séparés en utilisant la propriété suivante :

— en milieu acide ($\text{ClH} + \text{Zn}$) : As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} sont transformés en AsH_3 et SbH_3 .

— en milieu alcalin : ($\text{OHNa} + \text{Al}$) As^{III} seul est transformé en AsH_3 .

Pour caractériser l'hydrogène antimonié seul, il faudra donc opérer un premier dégagement en milieu alcalin qui éliminera AsH_3 , puis un second en milieu acide qui donnera l'hydrogène antimonié. Mais l'arsenic pentavalent n'étant pas réduit en milieu alcalin, pour que l'élimination de l'arsenic soit totale, il faudra que cet élément se trouve uniquement à l'état trivalent. Au cas où l'on supposerait la pré-

sence possible d'arsenic au maximum, il faudrait le réduire avant d'effectuer la réaction en milieu alcalin. Outre cet inconvénient, ce mode opératoire présente encore celui de la durée de l'élimination totale de l'arsenic qui est très longue, surtout si cet ion se trouve en assez grande quantité par rapport à l'antimoine. A titre d'exemple, notons qu'il a fallu :

1/4 d'heure pour éliminer l'arsenic d'une solution	
contenant.....	As ^m - 40 γ
	Sb ^m - 50 γ
3/4 d'heure à une heure.....	As ^m - 1.500 γ
	Sb ^m - 50 γ

e) PH₃ : Il n'est pas possible de séparer cet élément de l'hydrogène antimoné.

Conclusions : Les résultats précédents montrent que les réactions se prêtant le mieux à la caractérisation de l'hydrogène antimoné sont les réactions de réduction qui présentent une sensibilité extrêmement élevée, mais ce sont malheureusement les moins spécifiques. Par contre, les réactions spécifiques (Rhodamine B, antipyrine + IK) sont réellement trop peu sensibles pour être retenues. La technique à employer nous paraît être la suivante :

1° La solution privée de matières organiques est portée dans un petit tube à essais, acidifiée et légèrement chauffée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucun dégagement gazeux. Ainsi sont éliminés les composés volatils ;

2° On ajoute quelques gouttes de formol pour réduire l'arsenic à l'état trivalent ;

3° On alcalinise par quelques gouttes de soude et on traite par de la poudre d'aluminium. L'hydrogène arsénié se dégage et peut être caractérisé sur un papier imprégné de nitrate d'argent. On maintient le dégagement jusqu'à ce que l'on n'observe plus aucune tache sur le papier au nitrate d'argent ;

4° On acidifie par l'acide chlorhydrique concentré, on ajoute un fragment de zinc et on observe la tache produite

par l'hydrogène antimoné sur du papier filtre imprégné d'un des réactifs de ce composé : nitrate d'argent, chlorure mercurique, chlorure d'or ou acide phosphomolybdique. Il faut avoir soin d'interposer entre la solution et le papier réactif un petit tampon de coton imprégné d'acétate de plomb pour éliminer l'hydrogène sulfuré.

Nous ne préconisons cependant pas une telle méthode qui est très longue et qui n'est pas sans danger. En effet, nous ne pouvons pas être assuré de l'absence d'arsenic pentavalent et en présence de grandes quantités d'arsenic ou de sulfure une élimination totale est difficile ; enfin l'hydrogène phosphoré non éliminé est une cause d'erreur.

CONCLUSION

A la suite de cette étude il apparaît qu'aucun des réactifs jusqu'ici proposés pour la recherche de l'antimoine n'est parfait. Si la plupart sont suffisamment sensibles, ils pèchent généralement par leur manque de spécificité et même souvent de sélectivité. Cependant deux de ces réactifs nous paraissent dignes d'être retenus et nous les considérons bien préférables à ceux employés habituellement pour la caractérisation de l'antimoine. Ce sont la Rhodamine B et la Méthyl 9 trihydroxy 2.3.7. fluorone 6. Ces composés se prêtent particulièrement bien à la réalisation de stilliréactions, le premier sur godet, le deuxième à la fois sur godet ou sur papier filtre. Tous deux présentent une excellente sensibilité. Ils ne sont cependant pas suffisamment spécifiques pour permettre la recherche directe de l'antimoine en liqueur primitive et nous avons vu qu'ils ne réagissaient pas ou mal avec l'hydrogène antimoné. Ils présentent du moins une sélectivité suffisante pour permettre une légère simplification de la séparation systématique habituelle.

Nous proposons donc de rechercher l'antimoine dans une liqueur d'analyse de la façon suivante : la solution diluée, acidifiée par l'acide chlorhydrique (les ions du groupe 1 :

Ag, Hg¹, Pb, Tl sont ainsi éliminés) est traitée selon le mode habituel par l'hydrogène sulfuré puis par le sulfhydrate d'ammonium. La solution de sulfosels obtenue après filtration est susceptible de contenir les ions As, Sb, Sn, Mo, W et V. Elle est traitée à chaud par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Ainsi sont éliminés As, sous forme de sulfure insoluble, Mo, W et V sous forme d'oxydes également insolubles. La solution filtrée ne contiendra donc plus que Sb et Sn. L'étain ne réagissant pas avec les réactifs retenus, il est inutile de séparer ces deux ions et l'antimoine sera recherché directement sur cette solution.

a) Une goutte de solution est traitée sur godet par le nitrite de sodium puis par la Rhodamine B (voir technique p. 62) en présence d'antimoine on observe une coloration violette.

b) Une petite partie de la solution est amenée à $2 > \text{pH} > 4$ (indicateur : méthyl orange à son virage rouge orangé ou bleu de bromophénol au virage violet). Une goutte de la solution obtenue est traitée sur godet ou sur papier filtre par deux ou trois gouttes de fluorone (voir p. 96). L'antimoine sera révélé par la formation d'un précipité rouge dans le premier cas, d'une coloration rose dans le deuxième.

Etant donné l'extrême sensibilité de ces deux réactions, elles permettront de révéler de très petites quantités d'antimoine et pourront donner lieu à de nombreuses applications.

TROISIÈME PARTIE

Application des stilliréactions de l'antimoine à la pharmacie chimique.

En raison de leur grande sensibilité, les stilliréactions trouveront leur emploi en toxicologie, dans de nombreuses industries chimiques, en particulier l'industrie pharmaceutique où elles permettront la réalisation de grosses économies de produits, lors de leurs essais d'identité et de pureté. Nous nous proposons donc d'appliquer les stilliréactions de l'antimoine à la caractérisation de cet élément dans les principaux médicaments à base d'antimoine, officinaux et même non officinaux. Ce sont :

1^o Des composés antimoniés minéraux.

- Antimoine métallique : Codex 1908.
- Trichlorure d'antimoine : Codex 1937.
- Triiodure d'antimoine.
- Pentachlorure d'antimoine.
- Anhydride antimonieux : pharmacopées anglaise et espagnole.
- Antimoniate acide de potassium : Codex 1908.
- Trisulfure d'antimoine : Codex 1937.
- Pentasulfure d'antimoine : Codex 1908.
- Kermes minéral : Codex 1937.

2° Des composés organoantimoniaux.

Bien que l'antimoine soit presque abandonné à titre d'expectorant, les composés de ce type prennent une importance de plus en plus grande depuis les découvertes de Charles Nicolle au début de ce siècle, sur leur action contre les trypanosomiasés, Ils devinrent le remède spécifique des leishmaniosés, bilharziosés, kala-azar et filaria. Enfin certains de ces corps dont la constitution se rapproche de celle des composés arsenicaux ont donné de bons résultats dans le traitement de la syphilis, du tabès, de la sclérose en plaques et de la maladie de Nicolas-Favre. L'étude de ces combinaisons chimiques, souvent très instables, a donné lieu à des recherches, parfois décevantes au point de vue pharmacologique, mais très importantes au point de vue chimique (20). Nous ne citerons que les principaux produits préparés au cours de ces recherches. Ce sont :

a) *Des dérivés de l'acide antimonio-tartrique* : Le dérivé potassique ou émétique est le seul qui soit officinal. Le sel de sodium est connu sous le nom de *stibyal* et celui de lithium sous le nom d'*antiluétine*. Enfin l'*anthiomaline* contient dans sa molécule du soufre dont les propriétés antitoxiques ne sont pas négligeables.

b) *Des acides stibiniques aromatiques et leurs sels* : *Stibamine* ou p. amino-phényl-stibinate de sodium et son dérivé acétylé la *stibacétine* ou *stibényl*, le *néostibosan* ou p. amino-phényl-stibinate de diéthyl-amine, la *stibamine uréique* ou *uréa-stibol*, le 3-chloro-4-acétamino-phényl-stibinate de sodium ou *stibosan* ou 471 *Heyden* et l'*antimosan* ou 661 *Heyden* qui est une solution du précédent à 5 %.

c) *Des composés se rattachant à l'acide antimonyle pyrocatéchine disulfonique* : Antimoine 3. pyrocatéchine tétrasulfonate de sodium ou *fouadine* et son sel de potassium le *néo-antimosan*.

d) *Des dérivés comportant deux atomes d'antimoine liés*

par une double liaison correspondant à l'arséno-benzol: 3.3 diamino-stibino benzène.

e) *Des composés mixtes d'arsenic et d'antimoine* : tel le bis 3 amino-4 hydroxy-phényl-arséno-stibine.

Nous n'avons pu nous procurer la plupart de ces médicaments dont la synthèse est effectuée à la « Chemische Fabrik von Heyden. » Nous avons donc borné nos essais à l'émétique, au stibyal et à l'anthiomaline.

Nous avons cherché si les réactifs retenus, rhodamine B et fluorone réagissaient avec les médicaments antimoniés minéraux et organiques. La spécificité des réactions important beaucoup moins ici, nous avons ajouté deux autres réactifs, l'acide phosphomolybdique et l'antipyrine en présence d'iodure de potassium qui avec certains composés réagissent mieux que les précédents. Nous avons déterminé la sensibilité des réactions en considérant non plus la proportion d'antimoine pur caractérisable, mais en cherchant quelle quantité du composé antimonie commercial ces réactifs permettent de déceler. Nos résultats sont groupés page 133. Enfin, pour chacun de ces produits nous avons établi la technique d'une réaction d'identité en employant une prise d'essai de l'ordre du centigramme. Si l'on considère les quantités de produits utilisés pour les essais du Codex qui demandent généralement des prises d'essais de 1 gr. on voit immédiatement la supériorité d'une telle méthode et l'économie qu'elle permet de réaliser. Il va sans dire que les mêmes réactions pourraient également servir à la recherche de l'antimoine dans les produits chimiques officinaux.

Antimoine métallique.

Ce corps était inscrit au Codex en 1908. Il est soluble à chaud dans l'eau régale où il se transforme en chlorure.

Nous avons utilisé de « l'antimoine pur entier Rhône Poulenc à 99,9 % » sous forme de solution à 0 gr. 1 % cc. en dissolvant l'antimoine dans la quantité d'eau régale néces-

saire (40 cm³) puis en complétant à 100 avec de l'eau distillée.

Réaction à la rhodamine B : Elle est positive même sans employer de nitrite de sodium, l'antimoine étant au moins en partie oxydé à l'état pentavalent.

Réaction à la fluorone : Le précipité rouge caractéristique est obtenu après avoir amené la solution à un pH compris entre deux et quatre.

Réaction à l'acide phosphomolybdique : est ici négative, l'antimoine étant à sa valence supérieure.

Réaction à l'antipyrine + IK : Nous obtenons le précipité brun spécifique de Sb⁺.

Conclusion : La solution étant très acide, les réactions convenant le mieux à la caractérisation de l'antimoine métallique sont celles à la rhodamine B et l'antipyrine en présence d'iodure de potassium.

Technique de la réaction d'identité : dissoudre environ 1 cg. d'antimoine métallique à chaud dans un mélange de 0 cc. 5 d'acide nitrique concentré et de 1 cc. 5 d'acide chlorhydrique concentré. Laisser refroidir et verser dans 5 cm³ d'eau distillée.

a) Prélever une goutte de solution dans un godet. Verser une goutte de rhodamine B dans le godet voisin et mettre en contact. Il se développe une coloration violet intense [c. c. 648.]

b) A une goutte de solution ajouter une goutte du réactif de Caille et Viel à l'antipyrine (voir page 76) il apparaît un précipité brun abondant [c. c. 696].

Trichlorure d'antimoine.

Ce composé autrefois appelé *beurre d'antimoine* est soluble dans l'acide chlorhydrique. C'est sous cette forme que nous l'avons utilisé et nous avons vu que ses meilleures réactions étaient celles à la rhodamine B et à la fluorone.

Technique de la réaction d'identité : Dissoudre environ 1 cg. de trichlorure d'antimoine dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique sensiblement 2 N.

a) Prélever une goutte de solution dans un godet. Ajouter un petit cristal de nitrite de sodium (0 mgr. 5 à 1 mgr.) et quelques secondes après mettre en contact avec une goutte de rhodamine B contenue dans le godet voisin. La coloration violette [c. c. 648] apparaît.

b) Une partie de la solution est portée à $2 > \text{pH} > 4$ puis une goutte prélevée sur un godet est mélangée avec deux ou trois gouttes de fluorone. Il se forme un précipité rouge [c. c. 167].

Pentachlorure d'antimoine.

Ce composé n'est pas officinal et nous avons vu qu'employé sous forme de solution chlorhydrique il réagissait avec la rhodamine B, la fluorone, et l'antipyrine en présence d'iodure de potassium.

Triiodure d'antimoine.

C'est un corps non officinal soluble dans l'alcool, le chloroforme, le tétra-chlorure de carbone.

Nous avons employé le produit « pur Rhône Poulenc » sous forme de solution alcoolique (90°) à 0 gr. 05 % cc.

Réaction à la rhodamine B : Nous l'avons effectuée après acidification de la solution par l'acide chlorhydrique et traitement par le nitrite de sodium. Nous avons obtenu non pas la coloration violette habituelle, mais une coloration cyclamen [c. c. 716].

Réaction à la fluorone : Elle est négative en solution alcoolique.

Réaction à l'acide phosphomolybdique : Elle est positive mais la sensibilité est peu élevée.

Réaction à l'antipyrine en présence d'iodure de potassium :

Cette réaction est positive mais il est difficile de déterminer sa sensibilité car aux faibles concentrations la coloration jaune obtenue est à peine plus marquée que celle de la solution alcoolique de triiodure elle-même colorée en jaune.

Conclusion : Seules les réactions à la rhodamine B et à l'acide phosphomolybdique peuvent donc convenir à la caractérisation du triiodure d'antimoine.

Anhydride antimonieux.

Ce composé encore connu sous les noms d'oxyde blanc d'antimoine ou de neige d'antimoine est inscrit aux pharmacopées anglaise et espagnole. Il est soluble dans les acides forts et les alcalis. Nous nous sommes servi du produit « Rhône Poulenc pour analyse R. P. » sous forme de solution à 0 mgr. 1 % cc. dans l'acide chlorhydrique sensiblement 2 N.

Réaction à la rhodamine B : Positive après oxydation par le nitrite de sodium.

Réaction à la fluorone : Positive pour $2 > \text{pH} > 4$.

Réaction à l'acide phosphomolybdique : Positive.

Réaction à l'antipyrine + IK : On obtient le précipité jaune spécifique de Sb^{III} .

Conclusion : La réaction à l'acide phosphomolybdique étant la moins sensible, nous retiendrons les trois autres.

Technique de la réaction d'identité : Une prise d'essai de l'ordre du centigramme d'anhydride antimonieux est dissoute dans 1 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 5 cc. d'eau distillée.

a) Prélever sur un godet une goutte de solution, ajouter un cristal de nitrite de sodium (0 mgr. 5 à 1 mgr.) et mettre en contact avec une goutte de rhodamine B, il apparaît une coloration violette [c. c. 648].

b) Prélever une goutte de solution, amener à $2 > \text{pH} >$ et ajouter deux ou trois gouttes de fluorone. Il se forme un précipité rouge [c. c. 167].

c) Une goutte de solution additionnée d'une goutte du réactif à l'antipyrine de Caille et Viel produit un précipité jaune [c. c. 256].

Antimoniate acide de potassium.

Ce composé encore dénommé antimoine diaphorétique répond à la formule SbO_4KH_2 et il était inscrit au Codex de 1908. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Nous avons utilisé de « l'Antimoine diaphorétique lavé, pulvérisé Rhône Poulenc » en solution chlorhydrique à 0 gr.05 % cc.

Réaction à la rhodamine B : directement réalisable l'antimoine étant à l'état pentavalent

Réaction à la fluorone : Elle est positive mais peu nette car la neutralisation pour amener au pH voulu entraîne une précipitation d'antimoine.

Réaction à l'acide phosphomolybdique : Est négative, l'antimoine étant au maximum.

Réaction à l'antipyrine + I K : On obtient le précipité brun dû à Sb^{v} .

Conclusion : Les réactions à la rhodamine B et à l'antipyrine en présence d'iodure de potassium sont celles qui s'adaptent le mieux à la caractérisation de l'antimoniate acide de potassium.

Technique de la réaction d'identité : dissoudre environ 1 cgr. d'antimoniate acide de potassium dans 2 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 5 cc. d'eau distillée.

a) Prélever 1 goutte de solution, ajouter 1 goutte de rhodamine B : on obtient une coloration violette [c. c. 648.]

b) A 1 goutte de solution ajouter 1 goutte de réactif à l'antipyrine, il se forme un précipité brun [c. c. 696.]

Trisulfure d'antimoine.

Ce composé inscrit au Codex de 1937 est soluble dans les alcalins, les sulfures alcalins sous forme de sulfo-antimonites. Nous avons employé le « Trisulfure d'antimoine technique Rhône Poulenc » en solution à 0 gr. 1 % cc. dans de la lessive de soude.

Réaction à la rhodamine B : Positive après oxydation par le nitrite de sodium de la solution acidifiée par l'acide chlorhydrique. Cette opération entraîne une précipitation de soufre ne masquant pas la réaction de la rhodamine.

Réaction à la fluorone : Négative en raison de l'hydrogène sulfuré qui se dégage à l'acidification.

Réaction à l'acide phosphomolybdique : Positive.

Réaction à l'antipyrine + IK : Positive, mais difficile à observer à faible concentration, la solution étant déjà colorée en jaune et l'acidification amenant une précipitation de soufre.

Conclusion : Le trisulfure d'antimoine sera caractérisé par les réactions à la rhodamine B et à l'acide phosphomolybdique.

Technique de la réaction d'identité : Peser 1 cgr. de trisulfure d'antimoine et le dissoudre dans 2 cm³ de lessive de soude concentrée. Ajouter 5 cm³ d'eau distillée.

a) Prélever 1 goutte de solution, acidifier par l'acide chlorhydrique, traiter par un cristal de nitrite de sodium puis par la rhodamine B. Il apparaît une coloration violette [c. c. 648] et il précipite du soufre.

b) Prélever une partie de la solution, la neutraliser et en déposer 1 goutte sur du papier filtre imprégné d'acide phosphomolybdique, il se développe une coloration bleue [c. c. 465].

Kermès.

Le kermès minéral ou kermès par voie humide est inscrit au Codex de 1937 et il est considéré depuis les travaux de Bougault comme un mélange de sulfure d'antimoine et de pyro-antimoniate de sodium. Nous avons utilisé une solution à 0 gr.05 % cc. dans la lessive de soude.

Réaction à la rhodamine B : Positive après oxydation. Une légère coloration violette est même obtenue sans employer de nitrite de sodium.

Réaction à la fluorone : Peu nette. En acidifiant pour porter la solution au pH voulu, on entraîne une précipitation de soufre gênante.

Réaction à l'acide phosphomolybdique : Positive.

Réaction à l'antipyrine + IK : Elle est difficile à apprécier surtout à faible concentration à cause du précipité de soufre produit lors de l'acidification nécessaire à la réalisation de cette réaction.

Conclusions : Le kermès sera caractérisé par les réactions à la rhodamine B, et à l'acide phosphomolybdique.

Technique de la réaction d'identité : Dissoudre environ 1 cgr. de kermès dans 2 cm³ de lessive de soude concentrée et ajouter 5 cm³ d'eau distillée.

a) Prélever 1 goutte de cette solution, acidifier, traiter par le nitrite de sodium, puis par la rhodamine B : on observe une coloration mauve devenant violette [c. c. 648.] après quelques secondes.

b) 1 goutte de solution neutralisée est versée sur un papier filtre imprégné d'acide phosphomolybdique. Il se développe une coloration bleue [c. c. 465].

Émétique.

Ce composé encore appelé tartre stibié, est un sel de potassium de l'acide aquo antimonio tartrique.



Nous avons vu qu'il réagissait positivement avec les 4 réactifs considérés d'où :

Réaction d'identité : Dissoudre environ 1 cgr. d'émétique dans 5 cm³ d'eau distillée.

a) 1 goutte de solution acidifiée par l'acide chlorhydrique est additionnée d'un cristal de nitrite de sodium (0 mgr. 5 à 1 mgr.) et traitée par 1 goutte de rhodamine B. Il se produit une coloration violette [c. c. 648].

b) 1 goutte de solution est portée à $2 > \text{pH} > 4$ et additionnée de II ou III gouttes de fluorone, il se forme un précipité rouge [c. c. 167].

c) 1 goutte déposée sur un papier filtre imprégné d'acide phosphomolybdique produit une coloration bleue [c. c. 465].

d) 1 goutte de solution acidifiée (pH 2 ou 1) forme en présence d'une goutte du réactif de Caille et Viel, à l'anti-pyrine + IK un précipité jaune [c. c. 256].

Stibyal.

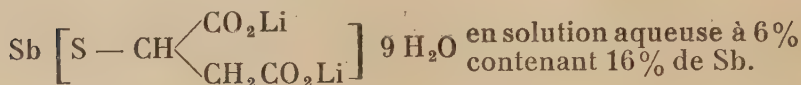
Ce médicament provenant du Laboratoire Spécia est constitué par de l'émétique de sodium sous forme de solution aqueuse à 37 gr., 9 % cc. de Sb. Un cm³ d'une telle solution contient 0 gr. 02 de tartrate d'antimoine et de sodium. Comme le précédent, ce composé réagit positivement avec les quatre réactifs considérés. Les réactions sont réalisées directement sur la solution qu'il suffit de porter au pH voulu, et d'oxyder par le nitrite de sodium pour la réaction à la rhodamine B.

Sensibilités des Stilliréactions des Médicaments antimonlés.

	Rhodamine B Godet	Fluorone Godet	Ac. Phosphomolyb- dique papier filtre	Antipyrine + IK Godet
<i>Antimoine métallique</i>	PL = 0 γ 5 CL = 1 : 100.000	PL = 0 γ 2 CL = 1 : 250.000	0	PL = 0 γ 5 CL = 1 : 1.000.000
<i>Trichlorure d'antimoine</i>	PL = 0 γ 8 CL = 1 : 62.500	PL = 0 γ 4 CL = 1 : 125.000	PL = 0 γ 4 CL = 1 : 125.000	PL = 2 γ CL = 1 : 25.000
<i>Pentachlorure d'antimoine</i>	PL = 1 γ CL = 1 : 50.000	PL = 0 γ 5 CL = 1 : 100.000	0	PL = 2 γ CL = 1 : 500.000
<i>Tritiodure d'antimoine</i>	PL = 5 γ CL = 1 : 10.000	0	PL = 10 γ CL = 1 : 5.000	0
<i>Anhydride antimonieux</i>	PL = 1 γ CL = 1 : 50.000	PL = 1 γ CL = 1 : 50.000	PL = 2 γ CL = 1 : 25.000	PL = 2 γ CL = 1 : 25.000
<i>Antimoniate acide de potassium</i>	PL = 2 γ CL = 1 : 25.000	PL = 2 γ CL = 1 : 25.000	0	PL = 0 γ 01 CL = 1 : 5.000.000
<i>Trisulfite d'antimoine</i>	PL = 1 γ CL = 1 : 50.000	PL = 0 γ 8 CL = 1 : 62.500	PL = 0 γ 8 CL = 1 : 62.500	0
<i>Kernés</i>	PL = 5 γ CL = 1 : 10.000	0	PL = 3 γ CL = 1 : 16.666	0
<i>Emétique</i>	PL = 1 γ CL = 1 : 50.000	PL = 0 γ 8 CL = 1 : 62.500	PL = 0 γ 8 CL = 1 : 62.500	PL = 2 γ CL = 1 : 25.000
<i>Stibyal</i>	PL = 1 γ CL = 1 : 50.000	PL = 0 γ 8 CL = 1 : 62.500	PL = 0 γ 8 CL = 1 : 62.500	PL = 2 γ CL = 1 : 25.000
<i>Anthiomaline</i>	PL = 500 γ CL = 1 : 100	0	PL = 10 CL = 1 : 5.000	PL = 5 γ CL = 1 : 10.000

Anthiomaline.

Ce médicament qui est le corps 110 L R P du Laboratoire Spécia est constitué par de l'antimoniiothiomalate de lithium auquel on attribue la structure :



Réaction à la Rhodamine B : Elle est positive mais peu sensible si elle est effectuée directement sur la solution sans oxydation. La Rhodamine B ne donne aucune coloration après addition du nitrite de sodium qui n'a vraisemblablement pas porté dans cette molécule complexe l'antimoine à sa valence simple.

Réaction à la fluorone : Négative peut-être à cause de la présence de soufre dans la molécule.

Réaction à l'acide phosphomolybdique : Positive : Sb^{III} .

Réaction de l'antipyrine + IK : On obtient le précipité jaune spécifique de Sb^{III} .

Conclusion : Ce sont les réactions à l'acide phosphomolybdique et à l'antipyrine en présence d'iodure de potassium qui conviennent le mieux à l'identification de ce composé.

CONCLUSIONS

De ce travail nous pensons pouvoir dégager les conclusions suivantes :

1° L'étude bibliographique et critique des stilliréactions de l'antimoine nous a conduite à choisir, parmi les nombreux réactifs proposés, sept composés paraissant présenter le plus d'avantages tant au point de vue de la sensibilité qu'au point de vue de la spécificité : thiosulfate de sodium, rhodamine B, acide phosphomolybdique, chlorure de sodium, antipyrine ou pyridine en présence d'iodure de potassium, pyrogallol, méthyl 9. trihydroxy 2. 3. 7. fluorone 6.

2° A la suite de l'étude expérimentale de cette série de réactifs, nous avons finalement opté pour deux de ces composés : La rhodamine B et la méthyl 9. trihydroxy 2. 3. 7. fluorone 6. Tous deux donnent lieu à des stilliréactions très élégantes, le premier sur godet seulement, le deuxième sur godet ou sur papier filtre ; la sensibilité est excellente et si la spécificité n'est pas absolue, la sélectivité est très satisfaisante. Secondairement nous avons maintenu deux autres réactifs : l'antipyrine en présence d'iodure de potassium et l'acide phosphomolybdique parce que dans certains cas particuliers ils sont préférables aux premiers. De plus, l'acide phosphomolybdique pourrait être utilisé pour le dosage de l'antimoine.

3° Parmi les composés de constitution plus ou moins voisine de celle des réactifs de l'antimoine dont nous avons étudié l'action sur cet élément, le pyramidon et l'acide picronolique en présence d'iodure de potassium seuls réagissent. Mais les réactions ainsi réalisées s'étant montrées moins bonnes que les quatre réactions retenues, nous ne préconisons par leur emploi.

4° Seuls les composés donnant lieu à des réactions de réduction permettent l'identification de l'antimoine sous forme d'hydrogène antimonié. Bien qu'avec certains de ces corps, entre autres le nitrate d'argent, la sensibilité soit extrêmement élevée, nous n'avons pu adopter ce procédé de caractérisation en raison du défaut de spécificité des réactifs, et principalement des difficultés présentées par la séparation rapide de l'hydrogène antimonié de l'hydrogène arsenié ou phosphoré.

5° Grâce à la sélectivité des réactifs choisis : rhodamine B et méthyl 9. trihydroxy 2. 3. 7 fluorone 6, ces deux réactifs, étant sans action sur l'étain, il est possible d'identifier directement l'antimoine sur la solution chlorhydrique des sulfo-sels provenant du traitement par SH_2 et $\text{S}(\text{NH}_4)_2$.

6° La préparation de la méthyl 9. trihydroxy 2. 3. 7 fluorone 6 a été de nouveau effectuée. Le rendement de nos opérations à partir de la benzoquinone est de l'ordre de 60 %.

L'analyse élémentaire de cette matière colorante si pauvre en hydrogène permet de penser qu'elle adsorbe énergiquement de l'eau et peut-être un peu de paraldéhyde non condensée au cours de la préparation.

L'indice d'acétylation pyridinée a donné de meilleurs résultats, mais quel que soit l'indicateur employé au virage final, l'appréciation de celui-ci est si délicate que l'on ne peut assigner une rigueur absolue aux nombres indiqués.

7° Nous avons déterminé la technique d'une réaction

d'identité des médicaments antimoniés officinaux. L'utilisation des stilliréactions (rhodamine B, flurone, antipyrine + IK, acide phosphomolybdique) permet de réaliser ses réactions sur des prises d'essais de l'ordre du centigramme seulement. Enfin nous avons montré que ces réactions s'appliquent également, quoiqu'avec une sensibilité diminuée, à la caractérisation de certains médicaments organo-antimoniés non officinaux.

Vu : le Président du Jury,

R. DELABY.

Vu : le Doyen,

A. DAMIENS.

Vu et permis d'imprimer :
le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

BIBLIOGRAPHIE

1. AGUIRRE DE CELSI (M. N.) et CELSI (S. A.). — *Ann. farm. bioquímica* 1931, 2, 56. — *C. I.* 1933. 29, 881.
2. ATTI. — *Veneto sci.* 1911. 70 II, 951 et 957.
3. BAUBIGNY. — *C. R.* 1894. 119, 687.
4. BEHRENS-KLEY. — *Mikrochemische. Analyse.* Leipzig et Hambourg 1921-101.
5. BERG (R.) et ROEBLING (W.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.* 1935. 68, 403.
6. — *Z. Angew. chem.* 1935. 48, 430.
7. — *Rev. quim. pura. applicada.* 1937, 12, 191 — *A. A.* 1938, 3722.
8. BLANCPAIN (P.). — *Thèse Genève* 1937.
9. BLATTNER (N. G.) et BRASSEUR (J.). — *Chem. Ztg.* 1904. 28, 211.
10. BOUGAULT (J.). — *J. P. C.* 1917. 7, 15, 337.
11. — *J. P. C.* 1917. 7, 20, 245.
12. BRESSANIN (G.). — *Boll. chim. Farm.* 1911. 50, 691 et 727.
Gazz. chim. ital. 1912. 42, 1, 494 et 451.
13. BREUGNOT (Mlle Y.). — *Thèse Doctorat Pharmacie Paris* 1934.
14. CAILLE (E.) et VIEL (E.). — *C. R.* 1923. 176, 1156 et 1759.
15. CARNOT (A.). — *Bull. Soc. Chim.* 1887. [2], 47, 55.
16. CAUSSE (H.). — *C. R.* 1892. 114, 1072.
17. CAUSSE (H.) et BAYARD (C.). — *C. R.* 1892. 115, 507.
18. — *Bull. Soc. Chim.* 1892 [3], 7, 8, 794.
19. CHAMOT (E. M.) et MASON (C. W.). — *Handbook of chemical microscopy* New-York 1938.
20. CHRISTIANSEN (W. G.). — *Organic. dérivations of Antimony-* New-York 1925.

21. CLARKE (S.). — *Analyst*. 1928. 53, 373.
22. COLE (H. J.). — *Philippine. J. Sci.* 1923, 22, 631. *C. A.* 1923, 2, 2686.
23. COLOMBIER (L.). — *Ann. Fals.* 1931. 24, 89.
24. DANCKWORTT (P. W.) et PFAU (E.). — *Archiv. der. Pharmacie.* 1925. 263, 502.
25. DELABY (R.), SABETAY (S.) et BREUGNOT (Mlle Y.). — *B. S. P.* 1932, 39, 354 et 1935. 42, 385. *Bull. Soc. Chim.* 1935. 2, 1716. Voir aussi *Codex* 1937. 1-435.
26. DELABY (R.) et GAUTIER (J. A.). — *Analyse qualitative minérale à l'aide de stilliréactions.* Masson 1940.
27. DENIGES (G.). — *Bull. trav. Soc. Ph. Bordeaux* 1939. II, 65.
28. — *C. R.* 1901. 133, 688.
29. — *Précis de chimie analytique.* Maloine 1930. 167.
30. — *Bull. trav. soc. Ph. Bordeaux* 1930. 68, 207.
31. — *Bull. trav. soc. Ph. Bordeaux* 1931. 3, 157.
32. — *Bull. Soc. chim.* 1911. 9, 544.
33. DUBSKY (G. W.), LANGER (A.) et STRONAD (M.). — *Collection. Czechslov. chem. Commun.* 1938. 10, 103. *C. B.* 31, 7785. *A. A.* 1938. 4472.
34. DUCKERT (R.). — *Helv. Chem. Acta.* 1937. 20, 362.
- 34 bis. DUCLOUX. — *Mikrochemie* 1924. 2, 108.
35. DUQUENOIS (P.). — *C. R.* 1933. 197, 339.
36. EEGRIWE (E.). — *Ztg. anal. Chem.* 1927. 70, 400.
37. EMICH (F.). — *Lehrbuch der Mikrochemie.* Munich 1926. 150.
38. ENTSGWHILLER (G.) et CHARBOT (G.). — *Réactions et méthodes nouvelles d'analyse qualitative minérale.* Paris 1939.
39. FABRE (R.). — *J. P. C.* 1919, 20, 382 — 1920. 21, 11.
40. FAUCHON (L.). — *J. P. C.* 1937. [8], 26, 537.
41. FAUCHON (L.) et VIGNOLI (L.). — *J. P. C.* 1937. [8], 25, 337.
42. FEIGL (F.). — *Qualitative. Analyse. mit. Hilfe von Tüpfelréactionen.* Leipzig 1931, 3^e édit.
43. FEIGL (F.) et STERN (R.). — *Z. anal. Chem.*, 1921. 60, 1.
44. FEIGL (F.) et NEUBER (F.). — *Z. anal. Chem.*, 1923. 62, 369.
45. FEIGL (F.). — *Mikrochemie*, 1923. 12, 24.
46. — *Z. anal. Chem.* 1924. 64, 41.

47. FRIEDLÄNDER. — 5, 156 (1897-1900) ; Brevet D. R. P. 107, 508 et 101, 607.
48. GAUTIER (J. A.). — J. P. C., 1936 [8] 23, 283.
49. GERMUTH (F. G.) et MITCHELL (C.). — Am. J. Ph. 1924. 101, 46.
50. GODEFROY. — Z. alg. Osten-Apotheken-Vereins. 1874, 161. Ber chem. Gesell, 1874, 7, 375.
51. — Z. alg. Osten-Apotheken-Vereins. 1875, 21 ; Ber chem. Gesell., 1876. 1365.
52. — B. Soc. Ch. 1902. 27, 561.
53. GROSSET (Th.). — Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1933. 33, B. 16.
54. GROTH. — Chemische Kristallographie. Leipzig, 1906-1910, 1, 468.
55. GUTZEIT (G.). — C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève, 1928. 45, 64.
56. — Helv. chem. Acta. 1929. 12, 713 et 829.
57. GUTZEIT (G.) et WEIBEL. — C. R. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève 1934. 51 ; 33, Arch. sci. Phys. Nat. 16 ; A. A. 1935. 2471.
58. GUTZEIT (G.), WEIBEL et DUCKERT (R.). — C. R. Soc. Phys. Genève 1934. 51, 62.
59. HAHN (F. L.). — Z-anorg. allg. Chem. 1915. 92, 168.
60. HILLER. — Thèse Genève, 1937.
61. — Bull. Suisse minérale, 1937. 17, 88,
62. HOLTHOF (W.). — Z. anal. Chem. 1930. 91, 263.
63. JENSEN (K. A.). — Z. anal. Chem. 1933. 94, 177.
64. JONES (F. T.) et CLYDE (W. M.). — Ind-Eng. chem., anal. 1936. 8, 428.
65. KOLTHOFF. — Volumetric-analysis. 1939.
66. KORENMANN (I. M.). — Pharm-Zentralhalle. 1929. 70, 1 et 693.
67. — Pharm-Zentralhalle 1930. 71, 769.
68. — Z. anal-Chem. 1934. 99, 402.
69. — Zavodskaya Lab. 1937, 6, 308 ; A. A. 1937. 7786,
70. LEBEAU (P) et COURTOIS (G.). — Traité de pharmacie chimique. Paris, 1938.
71. LIEBERMANN et LINDEMBAUM. — Ber. dtsh. chem. Ges. 1904. 37, 1.177 et 2.731.

72. LONG. — J. Am. Chem. Soc. 1896. 18, 342.
73. MARTINI (A.). — Mikrochemie 1928. 6, 28,
74. MAYENÇON et BERGERET — C. R. 1874. 79.
75. MAZUIR (A.). — Ann. chim. anal. chim. appl. 1920. 2, 2.
76. MELLOT (R.) et BISCHOFF (A.). — C. R. 1926. 182, 1616.
77. MEINECKE. — Lehrbuch der chemischen Analyse 1904. II, 158.
78. MEURICE (R.). — Ann. Chim. anal. 1926 [2], 8, 130 ; Z. anal. Chem. 1927. 71, 247.
79. MOISSAN. — Traité de chimie minérale. Paris, 1905. 2 et 3.
80. MORGAN (F. P.). — Organic. Compounds of Arsenic and Antimony. Londres, 1918.
81. NJEGOVAN (V. L.). — Chem. Ztg. 1921. 45, 681.
82. ORTHODESCA (A. P.) et RESSY (M.). — Bull. Soc. Chim. 1923 [4], 33, 991.
83. PASCAL. — Traité de Chimie minérale. Masson 1931.
84. PARRI (W.). — Giornale di Farmacia 1924. 73, 177, 207.
85. PETERSEN (J.). — Z. anorg. allg. Chem., 1914. 88, 108.
86. PETZOLT. — Z. anorg. allg. Chem., 1923. 215, 92.
87. ROBL (R.). — Ber. dtsch. chim. Ges. 1926. 59, 11, 1725.
88. RÖBLING (W.). — Koenisberg 1934.
89. ROSENTHALER. — Mikrochemie 1937. 23, 194.
90. RÜDIZULE. — Nachweiss, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. Berlin. 1913 et 1936.
91. SANGER et BLACK. — J. Soc. Chem. Ind. 1907. 26, 1. 115.
92. SAUNDERS (Ch. E.). — Am. chem. J. 1892. 14, 152.
93. SCHMIDT (A.) et PETER (F. M.). — Advance in the therapeutic of Antimony. Leipzig 1938.
94. SCI (A.). — Anales farm bioquim. Buenos-Ayres. 1934. 5, 3 ; C. B. 1934, II, 3531 ; A. A. 1936. 2876.
95. SEGUY. — Code universel des couleurs. Paris 1936.
96. SETTERBERG. — Akad-Svensk. Förhandel. 1882. 6, 27.
97. SEYBEL (F.) et WIKANDER (H.). — Chem. Ztg. 1902. 26, 50.
98. SHAPRO (Y.). — J. applied. Chem. (U. S. S. R.) 1938. 11, 355 (en allemand 355) A. A. 1938. 5722.
99. STADDON (D. R.). — Chemical. News. 1912. 106, 199.
100. STRENG. — Archiv. der. Ph. [3] 9, 343.
101. SVANBERG. — J. Prakt. Chem. 1882. 86, 57.

102. THIELE (J.). — B. 1898. 31, 1247 ; Liebig's Am-d. Chem. 1900, 311, 341.
103. TOUGARINOFF (B.). — Les réactifs organiques dans l'analyse qualitative minérale. Louvain et Paris 1930, 11.
104. — Ann. Soc. Scient. Bruxelles 1930. 79 ; C. B. 1930. 50, 145.
105. TREADWELL (F. O.) et BOLL (M.). — Chimie analytique. Paris 1932.
106. VAN NIEUWENBURG. — A short manual of systematic qualitative Analysis by means of modern drop reactions Amsterdam 1938, 3^e édit. 15 et 84.
107. — Leçon sur les tendances micro analytiques de l'analyse chimique. Ph. Fr. mars 1939.
108. VAN NIEUWENBURG, BÖTTGER (W.), FEIGL (F.) et KOMAROVSKY (A. S.). — Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale (1^{er} rapport de la Commission Internationale des réactions et réactifs nouveaux de l'Union internationale de chimie). Leipzig 1938.
109. VERWANDE (J.). — Pharm. Weekblad 1918. 55, 1131.
110. VIVARIO (R.) et VAGENNAR (M.). — Phar. Weekblad 1917, 54, 157.
111. VOLMAR (Y.). — Bull. Soc. Chim. 1926. 39, 368.
112. — Bull. Soc. Chim. Bio. 1927 (41), 302.
113. — Bull. Soc. Chim. 1927. 41, 774.
114. — Bull. Soc. Chim. 1927. 41, 1155.
115. VOLMAR (Y.) et CLAVERA (S. M.). — J. P. C. 1931. 13, 561.
116. VOLMAR (Y.) et LEBER (M.). — J. P. C. 1933. 17, 366 et 427.
117. VOLMAR (Y) et WIDDER (M.). — Bull. Soc. Chim. 1928. 43, 823.
118. WEEKS (E. J.). — Chem. news. 1923. 126, 275.
119. WELLS et FOOTE. — J. Am. Chem. Soc. 1881 [4]. 3, 456.
120. WELLS et METZGER. — Am. J. C. 1901. 26, 268 ; Am. J. Soc. 1091 [4]. 11, 451.
121. WENGER (P.), DUCKERT (R.) et BLANCPAIN (P.). — Helv. Chem. Acta. 1937. 20, 1427.
122. — Mikrochemica Acta 1938. 3, 13.
123. WHEELER. — Am. J. Sc. [3] 46, 569.
124. WINKLER. — Z. angew. Ch. 1917. 30, 114.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7

PREMIÈRE PARTIE.

Etude critique des stilliréactions de l'antimoine.

A. Formation d'iodure antimonieux.....	14
B. Oxydation.....	17
a) L'antimoine est oxydé.....	17
— Réaction au peroxyde de sodium.....	17
— Réaction au thiosulfate de sodium.....	19
b) L'antimoine est l'oxydant.....	20
— Réaction à la rhodamine B.....	20
C. Réduction.....	23
a) L'antimoine est réduit.....	23
— Réaction à l'hydrosulfite de sodium.....	23
b) L'antimoine est le réducteur.....	24
— Réaction à l'acide phosphomolybdique.....	24
D. Formation de complexes.....	25
a) Complexes minéraux.....	25
— Chlorures et iodures alcalins.....	25
— Chloraurate.....	28
— Mercuriiodure de potassium (Nessler).....	29
b) Complexes organiques.....	30
1) Sels doubles ou complexes de bases organiques.....	31
2) Complexes internes avec substitution d'un hydroxyde et valence résiduelle.....	36
a) La substitution est faite sur un OH.....	37
— Réaction au pyrogallol ou à la pyrocatéchine.....	37
— Réaction à la méthyl 9. trihydroxy 2, 3. 7. fluorone 6.....	39

β) La substitution est faite sur un SH.....	42
— β Amino naphthalide de l'acide thioglycolique (thionalide).....	42
γ) La substitution est faite sur un NH.....	44
— Ophénylène biguanide.....	44
— Thiodiphénylcarbazine.....	45
CONCLUSIONS.....	46

DEUXIÈME PARTIE.

Chapitre I : Etude expérimentale des stilliréactions choisies de l'antimoine.....	53
Technique opératoire générale et matériel utilisé.....	54
A) Réaction au thiosulfate de sodium.....	56
B) Réaction à la rhodamine B.....	61
C) Réaction à l'acide phosphomolybdique.....	68
D) Réaction au chlorure de sodium.....	72
E) Réaction à l'antipyrine en présence d'iodure de potassium.....	76
F) Réaction à la pyridine en présence d'iodure de potassium.....	81
G) Réaction au pyrogallol.....	85
H) Réaction à la fluorone.....	90
— Préparation de la méthyle 9. trihydroxy 2.3.7. Fluorone 6.....	91
— Analyse de la fluorone obtenue.....	93
α) Combustion.....	93
β) Indice d'acétyle.....	93
— Emploi de la méthyle 9. trihydroxy 2.3.7. fluorone 6 comme réactif de l'antimoine.....	96
Chapitre II : Action d'autres composés organiques sur les ions antimonieux et antimonique.....	101
— Réaction au pyramidon en présence d'iodure de potassium.....	106
— Réaction à l'acide picrolonique en présence d'iodure de potassium.....	107
Chapitre III : Caractérisation de l'antimoine sous forme d'hydrogène antimonié.....	112
— Transformation de l'antimoine en hydrogène antimonié..	114
— Détermination des réactifs susceptibles de réagir avec l'hydrogène antimonié.....	114
— Sensibilité.....	116

— Spécificité.....	117
— Séparation de l'hydrogène antimoné des composés volatils réagissant comme lui.....	117
— Conclusion.....	118
CONCLUSIONS.....	120

TROISIÈME PARTIE

Application des stilliréactions de l'antimoine à la pharmacie chimique.

— Antimoine métallique.....	125
— Trichlorure d'antimoine.....	126
— Pentachlorure d'antimoine.....	127
— Triiodure d'antimoine.....	127
— Anhydride antimonieux.....	128
— Antimoniate acide de potassium.....	129
— Trisulfure d'antimoine.....	130
— Kermès.....	131
— Emétique.....	132
— Stybial.....	132
— Anthiomaline.....	134
CONCLUSIONS.....	135
BIBLIOGRAPHIE	138

